CHIMIA ANALITICĂ

Donald J. Pietrzyk • Clyde W. Frank

Chimie analitică

Editura Tehnică

DONALD J. PIETRZYK ● CLYDE W. FRANK
Universitatea din Iowa

Chimie analitică

Seria „Chimie analitică"

Traducere din limba engleză de
Ing. Valeriu Simion



Editura Tehnică
București – 1989

Analytical Chemistry

SECOND EDITION

DONALD J. PIETRZYK
CLYDE W. FRANK
University of Iowa

ACADEMIC PRESS
New York – San Francisco – London
A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A II-A ÎN LIMBA ENGLEZĂ

Cartea este destinată celor care studiază chimia analitică și celor care se instruiesc în chimie, medicină și probleme legate de mediul înconjurător.

Înainte de a trece la revizuirea primei ediții, am discutat rolul chimiei analitice cu specialiști și profesori din diferite discipline ai căror studenți au nevoie, în mod tradițional, de cursuri de chimie analitică. Ca urmare a acestor discuții s-au cristalizat două obiective majore: în primul rînd, cursanții trebuie să-și însușească principiile fundamentale întîlnite în metodele moderne de analiză chimică și instrumentală și în al doilea rînd, trebuie să-și formeze și să-și însușească deprinderile și metodele de bază necesare pentru a executa măsurători exacte în laborator.

În paginile acestei cărți încercăm să prezentăm informații folositoare, atît pentru cei care studiază chimia analitică, cît și pentru cei implicați în studiul altor discipline, fără a sacrifica principiile fundamentale ale chimiei analitice. Acest lucru a fost realizat utilizînd exemple din disciplinele înrudite pentru a ilustra principiile fundamentale. În plus, majoritatea experimentelor implică procedee identice cu cele folosite în cazul unor probe autentice. În cadrul experimentelor nu am utilizat probe reale, deoarece, la acest nivel, este necesară în special obținerea unor rezultate corecte. Acest fapt se realizează cel mai bine prin utilizarea unor probe necunoscute bine caracterizate.

În primele șase capitole ale cărții sînt cuprinse conceptele de bază pentru toate domeniile chimiei analitice. În continuare, sînt scoase în evidență cinci domenii principale. Acestea includ: neutralizarea, potențiometria, spectroscopia, cromatografia și metodele de electroliză. Fiecare dintre acestea sînt subîmpărțite pe capitole. În prima parte a fiecăruia se prezintă principiile fundamentale specifice domeniului respectiv, în continuare fiind prezentate concepte adiționale, aplicații, calcule, aparatură și reacții specifice fiecărui domeniu.

Neutralizarea cuprinde conceptele referitoare la soluțiile de acizi și baze tari, de acizi și baze slabe, la sărurile lor și la soluțiile tampon. Expresiile finale au fost prezentate, cînd a fost cazul, în forma Henderson-Hasselbalch. Toate aproximările au fost clar definite și discutate, iar în capitolele care tratează complecșii în chimia analitică au fost introduse toate conceptele necesare pentru calcule exacte.

Reacțiile redox și măsurătorile instrumentale ale acestor reacții cu ajutorul determinării potențialului sînt luate în discuție în cîteva capitole. În această secțiune sînt expuse pe larg principiile fundamentale și utilitatea electrozilor ion-selectivi.

În cadrul spectroscopiei sînt luate în discuție absorbția atomică și moleculară, emisia și metodele de luminescență. Primul capitol din această secțiune prezintă conceptele fundamentale, iar capitolele următoare conțin detalii specifice fiecărei metode incluzînd și o prezentare a principalelor componente pentru aparatura necesară; se dau multe exemple practice.

Metodele de separare sînt prezentate într-o serie de șase capitole, punîndu-se accent pe metodele cromatografice. În primul dintre aceste capitole se face o scurtă

prezentare a metodelor de separare și a principiilor comune pentru toate procedeele cromatografice. În următoarele capitole sînt descrise metodele pe coloană și metodele plane, cromatografia de gaze, cromatografia prin schimb ionic și extracția cu solvent. Pentru fiecare metodă sînt descrise toate principiile de bază precum și caracteristicile operaționale.

Sînt prezentate apoi metodele electrochimice fără a fi însă aprofundate. Totuși, principiile luate în discuție sînt suficiente pentru a furniza suportul necesar înțelegerii electrolizei, coulombmetriei și polarografiei.

Cartea cuprinde și unele capitole destinate discuției asupra precipitării și complecșilor în chimia analitică. Sînt prezentate principiile, aplicațiile și legătura existentă între aceste reacții și celelalte domenii.

Ultima parte a cărții este dedicată problemelor de laborator. Sînt luate în discuție operațiunile de bază din laborator, punîndu-se accentul pe problemele de tehnica securității și protecția muncii. Sînt prezentate apoi o serie de experimente concepute pentru a aprofunda și întări principiile luate în discuție în capitolele anterioare.

Față de prima ediție au fost făcute o serie de schimbări. S-a renunțat la capitolul privind radiochimia, iar ordinea capitolelor a fost schimbată. În primul caz, decizia luată reprezintă un compromis datorat spațiului necesar pentru completările ce au trebuit făcute în celelalte capitole, iar în al doilea, ca un răspuns la sugestiile cititorilor. Trebuie scos în evidență faptul că, după cele șase capitole introductive, prezentarea celorlalte domenii este suficient de independentă pentru a permite să se abordeze capitolele în ordinea pe care o socotește fiecare necesară.

Alte schimbări se referă la îmbunătățirea prezentării, adăugarea de noi concepte sau dezvoltarea unora discutate anterior, precum și la includerea de multe exemple și probleme noi. În capitolele introductive (capitolele 1—6) s-a dat o atenție specială capitolului privitor la tratarea statistică a datelor analitice, care a fost lărgit introducîndu-se și conceptul de propagare a erorii.

În capitolele care tratează precipitarea, neutralizarea și oxidoreducerea în chimia analitică (capitolele 7—12) s-au introdus mai multe exemple noi care ilustrează calculele tipice. Titrările de precipitare (capitolul 14) au fost separate de capitolul privind metodele de precipitare (capitolul 7) și urmează după capitolul privitor la electrozii ion selectivi. Astfel, prezentarea lor este legată mai mult de măsurătorile de potențial. Capitolul despre electrozii ion-selectivi a fost dezvoltat pentru a conține mai multe aplicații, incluzînd și o discuție asupra membranelor permeabile la gaze.

În capitolul de spectroscopie s-au inclus mai multe exemple practice și s-au prezentat condițiile impuse aparaturii pentru măsurarea emisiei atomice.

În cromatografie s-a insistat asupra picurilor cromatografice și asupra modului în care acestea sînt folosite în determinările calitative și cantitative. De asemenea, s-au prezentat pe larg metodele de detectare cromatografică. S-au introdus mai multe exemple în capitolele privind electrochimia.

Pe tot parcursul cărții, principiile discutate au fost ilustrate adeseori prin exemple referitoare la probleme de biologie, clinice, farmaceutice, industriale și de mediu înconjurător. Prin aceste exemple nu s-a ilustrat numai chimia analitică practică, dar și etapele și aproximările matematice întîlnite în chimia analitică. De asemenea, la sfîrșitul fiecărui capitol s-au inclus și multe probleme practice noi.

Pe această cale dorim să mulțumim colegilor și studenților de la Universitatea din Iowa pentru sfaturile și pentru remarcile lor critice, dar constructive. De cel mai mare ajutor ne-au fost comentariile profesorilor și studenților care au utilizat prima ediție.

DONALD J. PIETRZYK
CLYDE W. FRANK

1.
INTRODUCERE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

Chimia analitică se ocupă cu elaborarea teoriilor și metodelor de analiză calitativă și cantitativă, pentru stabilirea compoziției și structurii substanțelor, materiilor prime și a materialelor finite.

În analiza calitativă, scopul este de a determina *ce* constituenți sînt într-o probă, pe cînd în analiza cantitativă scopul este de a determina *cît de mult* din fiecare constituent se găsește într-o probă.

Pentru a realiza o analiză completă, pot fi folosite mai multe procedee. O importantă parte a sarcinii ce revine chimistului analist constă în alegerea metodei optime în funcție de probă, alegere care este simplificată numai de o amplă documentare, cum și de o bogată experiență.

Astfel, în rezolvarea problemelor analitice, unui chimist analist i se cere adesea, să conceapă, să repare aparate și sisteme electronice, sisteme optice, să interpreteze spectre și alte date furnizate de instrumentele de măsură, să execute analize clasice cu mijloace simple, să conceapă noi procedee sau să le modifice pe cele vechi, să separe amestecuri simple și complexe, să purifice probe și să elaboreze programe pentru computer.

Sistemele chimice și fizice cu care se întîlnește un chimist analist prezintă, în general, diferite grade de complexitate astfel încît, el trebuie să fie capabil să cerceteze amestecuri organice și anorganice, compuși de natură metalurgică, biochimică, farmaceutică sau din domeniul medical. De exemplu, dizolvarea și separarea celor 12 componenți ai unui aliaj rezistent la temperatură înaltă, separarea unui amestec de materiale polimerice care diferă numai prin masa moleculară sau separarea unui amestec de aminoacizi, sînt probleme tipice.

Chimistului analist i se poate cere să analizeze aerul poluat sau insecticidele aflate în pești, păsări, plante sau animale, să măsoare viteza unei reacții sau să determine numărul de electroni și de compuși intermediari implicați într-o reacție electrochimică.

1.1. CHIMIA ANALITICĂ ȘI DOMENII ÎNRUDITE

Pînă nu de mult, chimia a putut fi ușor împărțită în cinci clase importante: analitică, biochimică, anorganică, organică și fizică. În prezent, o astfel de delimitare este arbitrară, datorită întrepătrunderii acestor domenii.

Chimia analitică, la fel ca și alte ramuri ale chimiei sau ale altor științe, a suferit o evoluție rapidă. În prezent, noi discipline cum ar fi chimia fizică, biofizica, biologia moleculară etc., aflate într-o continuă dezvoltare, își datoresc succesele rezultatelor analitice.

Importanța chimiei analitice, privită prin prisma legăturilor cu domeniile științifice înrudite, poate fi ilustrată prin contribuția sa însemnată la dezvoltarea metodelor aplicate în analizele chimice, în cercetările farmaceutice, în controlul de calitate, precum și în analizele privind mediul înconjurător.

Analize clinice. În trecut, rezultatele analizelor în medicină erau obținute în mod *calitativ*, de aceea, majoritatea diagnosticelor erau bazate pe simptome și/sau pe examinările cu raze X, deși era cunoscut faptul că multe boli fiziologice erau însoțite de schimbări chimice în lichidele metabolice. Uneori, erau utilizate teste pentru a detecta componenții normali sau anormali în diferite probe recoltate pentru analiză. Aceste teste au fost transformate în procedee prin intermediul cărora a devenit posibilă determinarea *cantitativă* a componenților incluși.

Pe măsură ce precizia a crescut și au fost stabilite proporțiile normale, a devenit clar că rezultatele de laborator au putut fi folosite în scopul precizării diagnosticelor. În prezent, pentru examinarea medicală generală a unui bolnav sau pentru a diagnostica un ansamblu specific de simptome este nevoie de o serie de analize cantitative ale unor probe recoltate din corpul omenesc. În viitor, astfel de probe vor deveni din ce în ce mai numeroase, iar rezultatele analizelor vor putea fi la îndemîna medicului, jucînd un rol esențial la stabilirea diagnosticului.

În mod curent, peste un miliard de probe sînt executate anual în laboratoarele clinicilor medicale și acest număr crește mereu.

Majoritatea acestor teste se execută pe probe de sînge și urină și includ determinarea glucozei, ureei, proteinelor, sodiului, calciului, HCO_3^-/H_2CO_3, acidului uric și a *p*H-ului.

În tabelul 1.1 sînt prezentate componentele sîngelui care pot fi determinate cantitativ, cum și limitele lor normale. Urina conține un număr și mai mare de componenți, care au limite normale mult mai largi datorită dependenței lor de anumiți factori ca: dieta alimentară, consumul de lichide și starea de funcționare a traiectului urinar.

Tabelul 1.1. **Conținutul normal al componentelor din sînge și din lichidul cefalorahidian (LCR)**

Determinarea	Cantitatea de sînge necesară (ml)	Domeniul normal
1	2	3
Albumină	6	3,8–5,0 g/100 ml
Azot din aminoacizi	5	4–6 mg/100 ml
Amoniac		40–125 μg/100 ml
Amilază	3	max 150 unități
Barbiturați	10	zero
Bilirubină	6	Direct pînă la 0,4 mg/100 ml Total pînă la 1,0 mg/100 ml
Brom (Br^-)	8	zero
Bromsulfaleină	6	max 5% în 45 min
Calciu	3	4,5–5,5 mE/l
Bioxid de carbon	5	25–32 mE/l
Caroten	10	50–200 μg/100 ml
Coagulare colesterol-cefalină	3	2+ în 48 ore
Clor (Cl^-) din ser	3	100–108 mE/l
Clor (Cl^-), din LCR	0,6 (LCR)	120–130 mE/l
Colesterol total	3	100–350 mg/100 ml
Colesterol, esteri	6	70–75% din total
Aur coloidal (LCR)	0,2 (LCR)	70–75% din total
Creatinină	10	0,3 la 1,0 mg/100 ml
Creatinină „clearance"		100–180 ml/min
Acizi grași	10	200–400 mg/100 ml
Globuline totale	5	2,5–3,5 g/100 ml
α-1		0,1–0,4 g/100 ml
α-2		0,3–0,7 g/100 ml
β		0,4–0,9 g/100 ml
γ		0,6–1,3 g/100 ml

1	2	3
Fier, din ser	10	50–180 μg/100 ml
Capacitatea de legare a fierului, totală	5	250–400 μg/100 ml
Lactat-dehidrogenază	3	pînă la 180 unități
Leucin-aminopeptidază	3	pînă la 230 unități
Lipază	10	pînă la 1,5 unități
Lipide totale	10	350–800 mg/100 ml
Magneziu	12	1,5–2,4 mE/l
Grăsimi naturale		0–150 mg/100 ml
Azot neproteic	4	25–40 mg/100 ml
Oxigen		
*p*H (sînge)		7,38–7,42
Fosfatază acidă	6	max. 4 unități Gutman
Fosfatază alcalină	6	max. 4 unități Bodansky
Fosfat din fosfolipide	10	100–250 mg/100 ml 4–10 mg/100 ml
Fosfat, anorganic	5	3–4,5 mg/100 ml
Potasiu	5	3,8–5,0 mE/l
Proteine, total	3	6,5–8 g/100 ml
Proteine, LCR	1,1	20–45 mg/100 ml
Proteine-legate cu iod	10	3,5–8 μg/100 ml
Salicilat	6	zero
Sodiu	5	138–146 mE/l
Zahăr, în sînge	3	65–90 mg/100 ml
Zahăr, LCR	1,1	50–70 mg/100 ml
Timol	3	pînă la 2 unități
Transaminaze (TGO)	3	pînă la 40 unități
Transaminaze (TGP)	3	pînă la 30 unități
Uree	3	pînă la 20 mg]100 ml
Acid uric	6	3–6 mg/100 ml
Vitamina A	12	20–60 μg/100 ml
Vitamina C (Acid ascorbic)	10	0,5–1,5 mg/100 ml

Tabelul 1.2 cuprinde limitele aproximative pentru electroliții din urină. Determinarea precisă a concentrațiilor de electroliți din urină permite diagnosticarea tulburărilor generale prezentate în tabelul 1.3.

Analizele clinice nu se limitează numai la aceste determinări generale, deoarece cu ajutorul lor se pot determina cu exactitate și boli metabolice specifice. De exemplu, la 1 din 10 000 de noi născuți este absentă enzima fenilalanină hidroxilază. Acest fapt conduce la un metabolism secundar care, dacă nu este corectat în stadiul timpuriu al vieții, duce la dezvoltarea insuficientă a creierului și la înapoieri mintale severe. Unul din rezultatele metabolismului necorespunzător este un exces de fenilpiruvat în urină. Așadar, detectarea fenilpiruvatului în urină constituie un test clinic important, efectuat în mod curent la noii născuți prin tratarea unei probe de urină cu reactiv $FeCl_3$. O colorare verde-albăstruie confirmă prezența fenilpiruvatului. Pentru o măsurare cantitativă trebuie să fie executat un test mai minuțios.

Tabelul 1.2. **Valorile normale, aproximative pentru electroliții din urină**

Substanța	Concentrația, în mE/24 ore
Bicarbonat	—
Cloruri	75–200
Sodiu	75–200
Potasiu	40–80
Calciu	5–15

Tabelul 1.3. **Tulburări generale indicate de modul în care variază concentrațiile electroliților din urină**[a]

CO_2	Cl	Na	K	*p*H	Tulburări generale
→	↑	↑	→	→	Dehidratare
↓	↓	↓	→	→	Intoxicații
↓	↓	→	→ ↑↓	↓	Acidoze metabolice
↑	↓	→	↓	↑	Alcaloze metabolice
↑	↓	→	→ ↑	↓	Acidoze respiratorii
↓	→	→	→ ↓	↑	Alcaloze respiratorii

a) ↑ = concentrație mărită
↓ = concentrație scăzută
→ = concentrație neschimbată

Din fericire, odată ce boala este detectată, se poate trata cu ajutorul unei diete controlate.

Analiza produșilor farmaceutici. În industria farmaceutică, calitatea medicamentelor fabricate sub formă de tablete, soluții și emulsii trebuie să fie controlată atent și cu multă exactitate. Ușoarele schimbări în compoziția sau în puritatea medicamentului, pot afecta valoarea terapeutică.

În alte studii farmaceutice este necesar să se stabilească proprietățile și valoarea terapeutică a unui medicament, înainte ca acesta să fie aprobat și pus la dispoziția publicului. Pentru stabilirea proporției de administrare a unui medicament este necesar să se determine produșii săi de descompunere, produși metabolici în diferite st .dii și toxicitatea lor, Deoarece cantitățile ce trebuie determinate sînt extrem de mici, adesea de ordinul $1 \cdot 10^{-9}$ g, în anumite probe biologice sînt necesare teste foarte sensibile și precise.

În prezent, legile guvernamentale din SUA asupra modului în care trebuie să fie încercat un nou medicament sînt foarte stricte. În fig. 1.1 sînt arătate stadiile în care trebuie făcută analiza.

Dacă analiza nu este făcută în mod foarte riguros, se pot întîmpla accidente ca acela înregistrat de thalidomidă. Acest medicament a fost prescris unor femei gravide, înainte de a se descoperi că produce nașterea unor copii cu serioase malformații.

Analiza mediului înconjurător. Știința mediului înconjurător se ocupă cu schimbările chimice, fizice și biologice care au loc în mediul înconjurător prin contaminarea sau modificarea naturii fizice și biologice a aerului, apei, solului, produselor alimentare și deșeurilor. Analiza acestora precizează măsura în care aceste transformări au fost provocate de oameni, cum și în ce condiții, aplicarea științei și tehnologiei poate controla și ameliora calitatea mediului înconjurător.

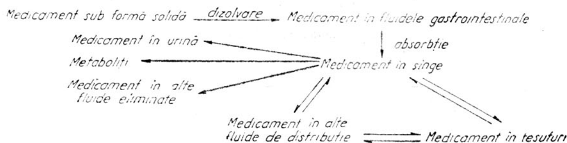


Fig. 1—1.

Metodele analitice au arătat că aproximativ 15% din praful ce se depune și aproximativ 25% din particulele în suspensie aflate în aer reprezintă poluanți de origine naturală (procentajul poluanților naturali poate să varieze în funcție de regiunea din care se iau probele).

Studiul produselor de ardere a combustibililor, ca poluanți ai aerului, au constituit o preocupare foarte importantă. Automobilul a adăugat o nouă categorie de particule poluante.

Dezvoltarea metodelor analitice de separare, identificare și determinare a furnizat informații prețioase privind prezența în aer a unor particule poluante ca: var, calcar și praf de ciment de la operațiile de ardere în cuptoare, cocs și hidrocarburi policiclice aromatice provenite din cocsificare, oxizi de fier de la topirea minereurilor și fluoruri de la procesele metalurgice.

Au fost puse în evidență și asfalturi, solvenți, monomeri sintetici, cauciucuri butilice, negru de fum.

Alți poluanți sînt: pulberea de cenușă de la termocentralele electrice care utilizează cărbune, particule purtate de vînt provenite din zgură sau din diferite procese industriale. Acestei liste complexe de poluanți i se pot adăuga poluanți gazoși ai aerului, precum și particule datorate unei poluări locale specifice.

În tabelul 1.4 sînt prezentați cîțiva dintre poluanții organici tipici care apar în apele reziduale.

Tabelul 1.4. **Componenți organici din apele reziduale industriale**

Domeniul	Componente reziduale în apele uzate
Mine, uzine de prepararea minereurilor	Humus, praf de cărbune, agenți de flotație
Turnătorii	Cianuri, fenoli, gudroane, praf de cărbune
Prelucrarea fontei și oțelurilor	Agenți de umectare și lubrifianți, cianuri, inhibitori, hidrocarburi, reziduuri de solvenți
Prepararea cărbunilor, cocserii	Humus, praf de cărbune, cianuri, rodanine, fenoli, hidrocarburi, piridine bazice
Producția de cărbune lemn	Acizi grași, alcooli (în special metanol), fenoli
Industria petrolieră	Emulsii de uleiuri, acizi naftenici, fenoli, sulfonați
Pastă de lemn pentru fabricarea hîrtiei	Metanol, cimol, furfurol, hidrați de carbon solubili, acizi lignosulfonici
Viscoză și celuloză	Xantogenați, semiceluloze alcaline
Industria hîrtiei	Acizi rezinici, polizaharide, fibre celulozice
Industria textilă	Agenți de degresare și de umectare, agenți de nivelare, apreturi, agenți de încleiere acizi grași, acid nitrolotriacetic (Trilon), coloranți
Spălătorii	Detergenți, celuloză carboximetilică, enzime, agenți de înălbire, coloranți, murdării, proteine, sînge, cacao, cafea etc.
Industria pielăriei și tananților	Produși de degradare a proteinelor, săpunuri, agenți de tanare, săpun de calciu emulsionat, păr
Rafinării de zahăr	Zahăr, acizi vegetali, betaină, pectină
Fabrici de amidon	Componenți solubili în apă (compuși pe bază de proteine, pectine, hidrați de carbon solubili)
Fabrici de produse lactate	Componenți din lapte (proteine, lactoză, acid lactic, emulsii de grăsimi), agenți de spălare și clătire
Fabrici de săpun și grăsimi	Glicerină, acizi grași, emulsii de grăsimi
Fabrici de conserve	Componenți vegetali solubili
Fabrici de bere	Componenți vegetali solubili în apă, reziduuri de bere, agenți de clătire
Fabrici de produse fermentate	Acizi grași și aminoacizi, alcooli, hidrați de carbon nefermentați
Abatoare	Sînge, componenți din carne solubili în apă și componenți emulsionați

Apa este un sistem la fel de complex ca şi aerul atunci cînd este analizată pentru determinarea componenţilor poluanţi. Ca şi în studiul aerului, chimia analitică a jucat un rol important în studiul poluării apei.

1.2. CHIMISTUL ANALIST ŞI ANALISTUL

Operaţia de măsurare este fundamentală în chimia analitică. O măsurătoare simplă poate implica proprietăţi ca: masă, intensitate de curent, tensiune, volum sau timp. Alte proprietăţi cum sînt: absorbţia sau emisia de energie, rotaţia optică, indicele de refracţie, constanta de echilibru, constanta vitezei de reacţie, energia de activare, căldura de reacţie necesită evaluări mult mai complexe. Oricît ar fi de simple sau complexe siguranţa, utilitatea, precizia, interpretarea şi realizarea acestor măsurători depind de chimistul analist, care trebuie să fie preocupat nu numai de efectuarea analizei, ci şi cum, de ce şi unde se utilizează în final rezultatele obţinute. Analistul are responsabilitatea de a efectua determinări bazate pe procedee sigure, reproductibile şi verificate.

În această carte, prezentarea chimiei analitice se bazează atît pe cunoştinţele teoretice ale unui chimist analist, cît şi pe experienţa de laborator. Detaliile fundamentale prezentate în fiecare capitol formează bazele chimiei analitice, în timp ce experienţele ilustrează practica chimiei analitice.

Desigur, nu se poate dezvolta foarte mult fiecare principiu analitic sub toate aspectele sale detaliate şi aplicative. Din acest motiv, este important ca temele tratate să se completeze cu o documentare de specialitate, atît în domeniul teoretic, cît şi în cel aplicativ.

2.
DEZVOLTAREA UNEI METODE ANALITICE

2.1. PROCEDEUL ANALITIC

Prima etapă în realizarea unui procedeu analitic o constituie stabilirea obiectivului care se urmărește. Numai identificînd în mod clar scopul propus, se poate imagina o cale logică care să conducă la rezolvarea corectă a problemei. Se pot pune mai multe întrebări. De exemplu, ce fel de probă este: anorganică sau organică? Ce informație se caută? Care este precizia cerută? Este o probă mare sau una mică? Componenții sînt de interes major sau sînt constituenți minori? Ce obstacole există? Cîte probe trebuie să fie analizate? Există echipament și personal corespunzător?

O importantă sarcină ce revine chimistului analist practician este de a alege o metodă analitică care să conducă la cea mai bună rezolvare a scopului urmărit. Există cazuri în care libertatea de alegere este limitată. De exemplu, analizele privind apa sau produsele farmaceutice trebuie să fie efectuate prin procedee aprobate de standarde legale.

2.2. ALEGEREA UNEI METODE ANALITICE

Odată ce este definit obiectivul analizei, trebuie ca la alegerea metodei analitice să se precizeze o serie de factori cum sînt: domeniul de concentrație, precizia și sensibilitatea cerută, selectivitatea și rapiditatea.

1. **Domeniul de concentrație.** În tabelul 2.1 se clasifică probele în funcție de cantitatea de substanță ce trebuie determinată într-o probă.

Astfel, în cazul probelor macro, substanța de determinat este constituent major, conținutul fiind exprimat în procente. În cazul probelor micro și chiar mai mici, substanța poate să se găsească chiar sub formă de urme.

Metodele analitice pot fi împărțite în funcție de mărimea probei. În general, metodele chimice se pretează cel mai bine la determinarea macro-

Tabelul 2.1. **Clasificarea metodelor analitice în funcție de cantitatea de substanță din probă care trebuie determinată**

Metoda	Mărimea aproximativă
Macro	100 mg
Semimicro	10 mg
Micro	1 mg
Ultramicro	0,001 mg (1 μg)
Submicrogram	0,010 μg

cantităților, iar metodele instrumentale pentru micro-cantități. Folosirea celei mai bune metode, în funcție de mărimea, probei presupune experiență și o bună cunoaștere a procedeelor analitice.

2. **Sensibilitatea și precizia** Într-o metodă analitică, noțiunea de sensibilitate corespunde concentrației minime dintr-o substanță, ce poate fi determinată cu o anumită siguranță. Alegerea unei anumite metode de analiză depinde de sensibilitatea cerută. Cu cît este mai mică proba (urme), cu atît trebuie să fie metoda mai sensibilă.

Precizia se referă la corectitudinea rezultatului obținut printr-o metodă analitică. La fel ca și sensibilitatea, precizia variază de la o metodă la alta. În practică, chimistul analist va alege metoda care îi furnizează gradul de acuratețe cerut.

3. **Selectivitatea.** Selectivitatea constituie o proprietate a unei metode de a furniza o precizie mai mare la determinarea unei anumite substanțe, comparativ cu alte substanțe coprezente. Cu cît proba este mai complexă, cu atît metoda analitică trebuie să fie mai selectivă.

Adesea, se mai folosește termenul de specificitate. Dacă selectivitatea arată o anumită preferință pentru substanță, noțiunea de specificitate, într-o metodă analitică, implică un răspuns specific.

În general, metodele analitice nu sînt complet specifice față de un anumit component.

Timpul și costul

Timpul și costul realizării unei analize sînt corelate cu dotarea laboratoarelor cu echipament adecvat și prezența unui personal calificat.

Dacă există mai multe probe similare, de exemplu în cazul controlului de calitate, devin posibile mijloace de automatizare. Adesea, scurtarea timpului în care se execută o analiză se face pe seama preciziei care, în anumite situații, poate fi admisă.

2.3. TIPURI DE METODE ANALITICE

Metodele analitice pot fi grupate în mai multe moduri. De exemplu, clasificarea se poate baza pe tipul sau starea fizică a probei, pe scopul analizei, pe mărimea probei conform tabelului 2.1, sau în funcție de tipul metodei analitice.

Metodele analitice pot fi împărțite în metode chimice și metode instrumentale. În această carte, metodele chimice se bazează pe diferite operații chimice folosind sticlăria uzuală de laborator formată din aparate simple.

În general, în aceste metode se măsoară masa sau volumul. Metodele instrumentale implică utilizarea unui echipament mult mai complicat bazat pe principii electronice, optice sau termice. În aceste cazuri, se măsoară diferite proprietăți corelate cu compoziția probei.

Cele mai bune rezultate ale unei metode analitice se obțin folosind cuplarea tehnicilor chimice cu cele instrumentale. În ultimii ani, progresele înregistrate în măsurătorile analitice s-au datorat în special perfecționării aparaturii de laborator.

Avantajele metodelor instrumentale:

— determinarea este foarte rapidă (sub 1/100 s);

— pot fi utilizate probe mici;

— pot fi cercetate probe complexe;

— prezintă o sensibilitate ridicată;

— dau rezultate sigure.

Avantajele metodelor chimice:

— procedeele sînt simple și precise;

— în general, metodele se bazează pe măsurători absolute;

— echipamentul necesar nu este scump.

Deși, în prezent, principalele direcții de cercetare sînt orientate în domeniul perfecționării aparaturii, nu trebuie să se tragă concluzia că metodele instrumentale le-au înlocuit pe cele chimice. În practică, procedeele chimice constituie adeseori o parte integrantă dintr-o metodă instrumentală. Astfel, în orice analiză există etape ca: prelevarea probelor, dizolvarea, schimbări în starea de oxidare, îndepărtarea excesului de reactiv, ajustarea *p*H-ului, adăugarea de agenți de complexare, precipitarea, concentrarea, îndepărtarea impurităților etc. Unele din aceste operații implică utilizarea metodelor de separare.

Atît metodele chimice, cît și cele instrumentale, prezintă o serie de limitări. Multe dintre acestea vor deveni mai evidente pe măsură ce metodele vor fi discutate mai detaliat.

Dezavantajele metodelor chimice

— uneori lipsește specificitatea;

— realizarea unei analize se efectuează, de obicei, într-un timp destul de lung;

— precizia scade odată cu micșorarea cantităților de probă;

— sînt lipsite de flexibilitate;

— sînt poluante pentru mediul înconjurător.

Dezavantajele metodelor instrumentale

— este necesară o etalonare inițială sau continuă a aparatului;

— sensibilitatea și precizia depind de aparatura sau de metoda chimică utilizată pentru etalonare;

— precizia finală se află adesea în domeniul $\pm 5\%$;

— costul inițial și pentru întreținerea echipamentului este ridicat;

— intervalul de concentrație este limitat;

— în mod obișnuit, necesită un spațiu destul de mare;

— implică un personal cu o pregătire specială.

Cel mai important criteriu pentru orice analiză sau măsurătoare este de a alege metoda sau procedeul instrumental sau chimic, cel mai adecvat, în cazul dat. De aceea, metodele și procedeele chimice sau instrumentale tratate în această carte au drept obiectiv abordarea corectă a unei anumite metode pentru realizarea unui anumit scop. O comparație critică asupra metodelor chimice și asupra metodelor instrumentale, în cazul rezolvării aceleiași probleme, poate fi de mare ajutor pentru un chimist analist.

În plus, trebuie reținut faptul că, aceste două tipuri de metode se pot completa una pe alta, pentru a rezulta astfel mijloace superioare în rezolvarea diferitelor probleme chimice.

2.4. METODE DE ANALIZĂ

Analiza cantitativă este bazată pe măsurarea unei proprietăţi care este corelată, direct sau indirect, cu cantitatea de constituent ce trebuie determinată dintr-o probă. În mod ideal, nici un alt constituent, în afară de cel căutat, nu ar trebui să contribuie la măsurătoarea efectuată. Din nefericire, o astfel de selectivitate este rareori întîlnită.

În tabelul 2.2 se rezumă etapele de bază într-un procedeu analitic.

Tabelul 2.2. **Etapele unei analize**

1. Obţinerea unei probe semnificative prin metode statistice
2. Prepararea probei
3. Procedeul analitic
   A. Metode
      a) chimice
      b) fizice cu sau fără schimbări în substanţă
   B. Condiţii
      a) determinate de problema analitică
      b) determinate de substanţa cercetată
   C. Cerinţe
      a) rapiditate, exactitate, costuri
      b) posibilitatea de amortizare
4. Evaluarea critică a rezultatelor

În chimia analitică* există cinci tipuri principale de metode, după cum urmează: (1) gravimetrice; (2) volumetrice; (3) optice; (4) electrometrice; (5) de separare. În general, primele două sînt metode chimice (măsurători de masă sau/şi volum), în timp ce celelalte sînt metode instrumentale (bazate pe relaţii între o proprietate caracteristică şi compoziţia probei). Adeseori se pot cupla două sau mai multe dintre aceste procedee de bază.

Metode gravimetrice. Gravimetria este un procedeu analitic cantitativ, care se bazează pe cîntărirea substanţei de analizat obţinută prin precipitare, electrodepunere sau după un proces de volatilizare.

Operaţiile necesare pentru a obţine o probă pură prin *precipitare* includ etapele: (1) precipitarea constituentului dorit; (2) filtrarea; (3) uscarea şi (4) cîntărirea precipitatului. Un exemplu îl constituie precipitarea cantitativă a ionului de clor cu ionul de argint sau invers



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} \quad (2.1)$$

După ce se aşteaptă o perioadă de timp pentru a avea loc reacţia, se execută restul operaţiilor (filtrare, spălare, uscare). Cîntărind în final clorura de argint obţinută, se poate calcula cantitatea de ioni de clor (sau ioni de argint) aflată în probă.

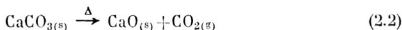
În cazul *electrodepunerii*, constituentul dorit este izolat pe un electrod, prin trecerea unui curent electric.

Diferenţa de greutate a electrodului înainte şi după procesul de acoperire galvanică reprezintă cantitatea de constituent căutat.

Volatilizarea prezintă similitudini cu procedeul de electrodepunere, prin aceea că se înregistrează, de asemenea, o diferenţă de greutate. În acest

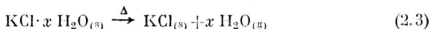
* Al şaselea şi al şaptelea procedeu pot fi desemnate sub titlurile de metode termice şi de rezonanţă. Metodele de rezonanţă nu sînt incluse în această carte, în timp ce metodele termice sînt prezentate foarte pe scurt în cap. 7.

caz, proba este descompusă printr-o reacţie stoechiometrică cunoscută, în care unul dintre produse este volatilizat. Diferenţa în greutate, înainte şi după volatilizare, reprezintă cantitatea de constituent volatilizat. În general, pierderea de greutate se datorează descompunerii unei substanţe ca de exemplu în cazul:



$$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \tag{2.2}$$

sau prin pierderea substanţelor volatile din componenţa probei ca în exemplul:

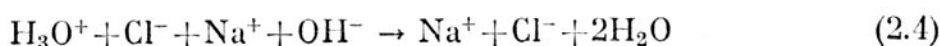


$$KCl \cdot x\, H_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} KCl_{(s)} + x\, H_2O_{(g)} \tag{2.3}$$

Metode volumetrice. Metodele volumetrice cuprind procedeele bazate pe măsurarea volumelor unei soluţii de reactiv (sau gaz) a cărei concentraţie este cunoscută şi care se adaugă probei într-o proporţie anumită, corespunzătoare relaţiilor stoechiometrice ce se stabilesc în reacţia chimică. Procedeul poartă numele de *titrare*, iar soluţia de reacţie este denumită *titrant*. Titrantul este adăugat în proba dizolvată cu ajutorul unei *biurete*. Pentru determinare este necesar să aibă loc o reacţie stoechiometrică între titrant şi probă şi să dispunem de un procedeu adecvat pentru a detecta punctul în care reacţia este completă. Folosind un titrant de concentraţie cunoscută (o soluţie standard) şi determinîndu-se cu ajutorul biuretei volumul de titrant necesar pentru a obţine o reacţie completă, se poate calcula cantitatea de reactant din probă.

Există patru tipuri de titrări volumetrice, în funcţie de tipul de reacţie: (1) titrare acid-bază; (2) titrare oxidant-reducător; (3) titrare prin precipitare; (4) titrare chelatometrică (complexonometrică).

O *titrare de tipul acid-bază* implică o reacţie de neutralizare. În acest caz, acizii sînt determinaţi prin titrare cu o soluţie standard de bază, iar bazele printr-o titrare cu o soluţie standard de acid. Într-un exemplu tipic, HCl poate fi titrant, pentru o probă de NaOH sau invers. Reacţia de bază este:

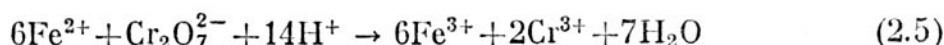


$$H_3O^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + 2H_2O \tag{2.4}$$

Există posibilitatea de a executa o titrare de tipul acid-bază şi în alt solvent decît apa. Pentru a obţine rezultate corecte, este important să se aleagă mediul de reacţie corespunzător.

O *titrare de tipul oxidant-reducător* implică o schimbare a stării de oxidare atît a substanţei ce trebuie determinată cît şi a reactivului titrant.

De exemplu, titrarea unei soluţii de fier (divalent) cu o soluţie de bicromat standard are loc după reacţia:



$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{2.5}$$

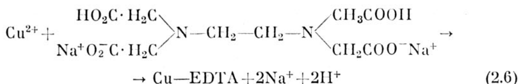
Proba şi titrantul în stările de oxidare corespunzătoare interacţionează în proporţii stoechiometrice.

O titrare prin precipitare este oarecum similară cu metoda gravimetrică, prin aceea că se formează un precipitat. Diferenţa constă în faptul că nu se mai utilizează un exces, ci o cantitate stoechiometrică de agent de precipitare (titrant) şi nu se mai cîntăreşte precipitatul format, ci se măsoară volumul necesar pentru reacţie.

Deoarece soluţia agentului pe precipitare este standard, se poate calcula cantitatea de constituent căutat.

În general, metoda de precipitare se aplică numai unui mic număr de categorii de substanțe, deoarece uneori se determină destul de greu punctul de echivalență.

Într-o *titrare complexonometrică*, titrantul este un agent de complexare și, din reacția ce are loc, rezultă formarea unui complex. Un exemplu pentru acest caz este titrarea Cu(II) cu sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA):



$$Cu^{2+} + \begin{matrix} HO_2C\cdot H_2C \\ Na^+O_2^-C\cdot H_2C \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2-CH_2-N\!<\!\begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COO^-Na^+ \end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow Cu-EDTA+2Na^++2H^+ \qquad (2.6)$$

Ca titranți nu se pot folosi decît anumiți agenți de complexare. Acest tip de titrare a fost folosit mai ales în ultimii 15—20 de ani.

În toate metodele volumetrice trebuie să existe mijloace sigure pentru determinarea punctului stoechiometric de titrare. Acesta se poate realiza printr-o indicație chimică utilizînd indicatori de culoare sau în mod instrumental. Indiferent ce sistem este întrebuințat, acesta trebuie să prezinte o modificare vizibilă sau măsurabilă care să coincidă cu punctul stoechiometric al reacției. Pe cale experimentală se determină un punct final, în timp ce punctul stoechiometric real al titrării este *punctul echivalent*.

Diferența dintre aceste două puncte reprezintă *eroarea de titrare*.

Metode optice. Metodele optice se bazează pe modul în care reacționează o probă la o radiație electromagnetică.

Proprietățile optice tipice care pot fi corelate cu concentrația sînt: absorbția sau emisia de energie radiantă, difracția energiei radiante, dispersia energiei radiante și emisia întîrziată de energie radiantă. Construirea instrumentelor necesare pentru aceste măsurători implică, în general, utilizarea lentilelor, oglinzilor, prismelor etc.

Cele mai importante metode sînt: spectrometria de masă, rezonanța magnetică nucleară şi rezonanța de rotație electronică.

Metode electrice. Metodele electrice implică utilizarea unor instrumente electronice pentru a măsura sau a produce fenomene electrice.

Fluxul de curent în funcție de timp, potențialul, capacitatea de a permite trecerea unui curent electric și rezistența sînt proprietăți tipice care sînt corelate cu o reacție sau fac să se declanşeze o reacție. În principal se măsoară: rezistența, tensiunea, intensitatea curentului și timpul.

Metode de separare. Adesea este necesar să se îndepărteze impuritățile din probă înainte ca aceasta să fie supusă analizei. Procedeele folosite pentru acest lucru sînt înglobate sub titlul general de metode de separare. Metodele de separare, care se pot baza pe fenomene chimice sau fizice, nu trebuie să fie asociate numai cu îndepărtarea impurităților. Separarea componenților dintr-un amestec, poate avea de asemenea o importanță calitativă sau cantitativă, utilă pentru purificare, pentru concentrarea unuia dintre componenți sau a tuturor.

Multe procese tehnologice industriale anorganice sau ale compușilor organici se bazează pe o schemă de separare. Sub aspect analitic, metodele de separare sînt deosebit de importante deoarece procedeele analitice sînt selective și conduc la rezultate corecte numai după izolarea constituenților probei.

3.
STOECHIOMETRIA

3.1. INTRODUCERE

Procedeele analitice se bazează pe metode stoechiometrice sau pe metode nestoechiometrice.

Într-un procedeu analitic stoechiometric, constituentul ce trebuie determinat cantitativ intră în reacţie cu altă substanţă, conform unei ecuaţii bine definite între reactanţi (R) şi produşi de reacţie (P):



$$R_A + R_B \rightarrow P_C + P_D \qquad (3.1)$$

Măsurînd cantitatea oricăruia dintre produşii rezultaţi (P_C sau P_D) sau cantitatea de reactiv utilizată (R_B), se poate calcula cantitatea constituentului de determinat (R_A), aplicînd legea de combinare a proporţiilor definite.

În metodele nestoechiometrice, nu pot fi scrise reacţii exacte, bine definite. În majoritatea cazurilor, metodele nestoechiometrice se bazează pe măsurarea proprietăţilor fizice care se schimbă proporţional cu concentraţia constituentului de determinat. Întrucît multe dintre aceste proprietăţi sînt uşor măsurabile, adesea cu foarte mare precizie, devine necesară numai etalonarea procedeului. Etalonarea defineşte în mod empiric, relaţia dintre concentraţia constituentului de determinat şi mărimea proprietăţii fizice, în anumite condiţii experimentale.

În general, metodele chimice realizate în soluţii, cum sînt cele gravimetrice sau volumetrice şi cîteva tipuri de procedee de separare, sînt stoechiometrice, în timp ce majoritatea metodelor instrumentale, incluzînd procedeele optice şi electrice, sînt nestoechiometrice. Indiferent de faptul că prezintă relaţii nestoechiometrice, după etalonare, metodele instrumentale oferă multe avantaje cum sînt: viteză mare de execuţie, selectivitate, sensibilitate şi precizie.

În cazul unor metode chimice nestoechiometrice, este necesară, pe lîngă o etalonare şi asigurarea reproductibilităţii. În general, nu este indicat să se folosească metode chimice nestoechiometrice. Se recomandă o metodă nestoechiometrică instrumentală, sau o metodă stoechiometrică, chiar dacă precizia sau sensibilitatea este mai redusă.

În tabelul 3.1 se prezintă unele metode tipice de măsurare, stoechiometrice şi nestoechiometrice.

Tabelul 3.1. **Metode analitice stoechiometrice (S) şi nestoechiometrice (N)**

I. GRAVIMETRICE. Izolarea unui precipitat care poate fi cîntărit
- A. Agenţi de precipitare anorganici (S)
- B. Agenţi de precipitare organici (S)
- C. Electrodepunere (S)

II. TITRIMETRICE. Reacţia substanţei analizate cu soluţia standard
- A. Titrări acid-bază (S)
- B. Titrări de precipitare (S)
- C. Titrări complexometrice (S)
- D. Titrări de oxidare-reducere (S)

III. OPTICE
   A. Absorbţie de energie. Atenuarea radiaţiei de către o probă absorbantă
      1. Colorimetrie (N)
      2. Spectrofotometrie în ultraviolet (N)
      3. Spectrofotometrie în infraroşu (N)
      4. Măsurarea reflectanţei luminii reflectate de către probă (N)
   B. Emisia de energie. Aplicarea unei energii suplimentare (căldură, lumină etc.) şi observarea ulterioară a emisiei fotonice
      1. Emisia în arc, excitarea în arc electric (N)
      2. Flamfotometria, excitarea în flacără (N)
      3. Fluorescenţa, excitarea prin fotoni, observarea fotonilor emişi (N)
      4. Fosforescenţa. Excitarea prin fotoni, observarea emisiei întîrziate de fotoni (N)
      5. Chemiluminiscenţa. Observarea fotonilor eliberaţi printr-o reacţie chimică (N)

IV. DE REZONANŢĂ. Interacţiunea undelor radio cu nucleele atomice într-un cîmp magnetic puternic (N)

V. DE ANALIZĂ A GAZELOR
   A. Volumetrice. Măsurarea volumului unui gaz (S)
   B. Manometrice. Măsurarea presiunii gazului (S)

VI. ELECTRICE
   A. Potenţiometria. Măsurarea potenţialului unei celule electrochimice (N)
   B. Conductivitatea. Măsurarea rezistenţei unei soluţii (N)
   C. Coulombmetria. Măsurarea cantităţii de electricitate necesară pentru a provoca o reacţie pe baze cantitative (S)
   D. Polarografia. Caracteristicile de intensitate — potenţial ale unei soluţii conţinînd ioni care pot fi oxidaţi sau reduşi (N)

VII. TERMICE. Modificarea unei proprietăţi fizice în funcţie de temperatură (N)

VIII. ALTE METODE
   A. Fluorescenţa de raze X. Excitarea probei cu raze X; observarea razelor X emise (N)
   B. Spectrometria de masă. Măsurarea numărului de ioni de mase date (N)
   C. Refractometria. Măsurarea indicelui de refracţie a probei (N)
   D. Polarimetria. Măsurarea rotaţiei luminii printr-o soluţie (N)
   E. Dispersia optică rotativă. Măsurarea rotaţiei luminii printr-o probă, ca funcţie de lungimea de undă (N)
   F. Fotometria prin dispersia luminii. Măsurarea cantităţii de lumină dispersată printr-o suspensie (N)
   G. Analize de activare (radioactive). Formarea de materiale radioactive artificiale; numărarea particulelor (N)

În tabelul 3.2 se prezintă unităţile de bază, importante în chimia analitică, în conformitate cu Sistemul Internaţional de Unităţi (în unităţi SI), precum şi prefixele aprobate.

Tabelul 3.2. **Unităţi de măsură SI şi prefixe aprobate**

Unităţi SI	
Lungime	metru, m
Masă	kilogram, kg
Timp	secundă, s
Intensitatea curentului electric	amper, A
Temperatură termodinamică	Kelvin, K
Cantitate de substanţă	mol, mol
Intensitate luminoasă	candelă, cd
Presiune	pascal, Pa

Prefixe aprobate					
10^{12}	tera, T	10	deca, da	10^{-9}	nano, n
10^{9}	giga, G	10^{-1}	deci, d	10^{-12}	pico, p
10^{6}	mega, M	10^{-2}	centi, c	10^{-15}	femto, f
10^{3}	kilo, k	10^{-3}	mili, m	10^{-18}	atto, a
10^{2}	hecto, h	10^{-6}	micro, μ		

3.2. CONCENTRAȚII

În reacțiile stoechiometrice se utilizează frecvent următoarele trei moduri de exprimare a concentrației: molaritatea, normalitatea și formularitatea. (Pentru starea gazoasă, concentrația se exprimă în mod obișnuit prin presiunea sau prin presiunea parțială a acestora).

În tabelul 3.3 sînt prezentate diferite moduri de exprimare a concentrațiilor.

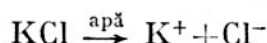
Tabelul 3.3. **Exprimarea concentrației***

Unitatea	Simbol	Definiție	Relație
Molaritate	M	Numărul de moli de solut/litru de soluție	$M=\frac{\text{moli}}{\text{litri de soluție}}$
Formularitate	F	Numărul de grame corespunzător masei moleculare a solutului (numărul de formule-gram) per litru de soluție	$F=\frac{\text{nr. de formule-gram}}{\text{litri de soluție}}$
Normalitate	N	Numărul de echivalenți de solut/litru de soluție	$N=\frac{\text{echivalenți}}{\text{litri de soluție}}$
Molalitate	m	Moli de solut/kilogram de solvent	$m=\frac{n_2}{\text{kg solvent}}$
Fracție molară	X	Raportul dintre numărul de moli de solut și numărul total de moli din soluție (moli de solut+moli de solvent)	$X_2=\frac{n_2}{n_1+n_2}$
Procent de masă	g, %	Raportul dintre masa solutului și masa totală de solut plus solvent	$g_2\ \%=\frac{g_2}{g_1+g_2}\times 100$
Procent de volum	vol. %	Raportul dintre volumul de solut și volumul total (volumul de solut plus solvent necesar pentru a ajunge la volumul total)	$\text{vol. }\%=\frac{V_2\times 100}{V_2+V_1}$ (V_1 este volumul de solvent necesar pentru a ajunge la volumul total)

* Indicii 1 și 2 se referă la solvent, respectiv solut.

Concentrația molară și concentrația formulară. Molaritatea se poate defini prin numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție. Dacă numărul de moli și volumul se raportează la 1 000, molaritatea este exprimată prin numărul de milimoli conținuți într-un mililitru de soluție. Pentru a face o soluție 1,000 M de KCl, se dizolvă exact 1,000 mol de KCl (75,55 g) într-un volum de apă sau alt solvent, astfel încît să se obțină exact 1,000 litri de soluție.

Exprimarea concentrației în molaritate este interpretabilă. De exemplu, dacă se utilizează ca solvent apa, soluția este exact 1,000 M în K^+ și 1,000 M în Cl^-, deoarece KCl este disociată în mod complet:



$$KCl \xrightarrow{\text{apă}} K^+ + Cl^-$$

dar concentrația molară în KCl este zero. Dacă KCl ar fi numai parțial disociată, concentrația sa molară ar putea fi determinată prin gradul în care a avut loc disocierea.

Mulți compuși sînt numai parțial disociați. De exemplu, dacă 0,1 mol sau 5,905 g de acid acetic (CH_3COOH) se dizolvă în 1,000 l de soluție (H_2O), soluția este 0,00134 mol/l în H_3O^+, 0,00134 mol/l în CH_3COO și 0,0987 mol/l în CH_3COOH neionizat. Din punct de vedere chimic, această disociere parțială poate fi reprezentată de reacția:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad (3.3)$$

Pentru a evita o interpretare ambiguă a concentrației exprimată prin molaritate, a fost introdusă formularitatea (F), definită prin numărul de grame corespunzător masei moleculare a substanței dizolvate luată inițial pentru prepararea soluției. Această unitate de concentrație reprezintă o însumare a tuturor formelor posibile în care se găsește substanța dizolvată. Pentru soluția de KCl, concentrația poate fi exprimată ca 1,000 F KCl. Deoarece sarea este complet disociată, concentrația poate fi de asemenea exprimată ca 1,000 F K^+ și 1,000 F Cl^-.

Acidul acetic există în soluție în trei forme: H_3O^+, CH_3COO^- și CH_3COOH. Cu toate acestea, dizolvînd 0,1000 moli de CH_3COOH într-un litru (1,000 litri) de soluție, rezultă o soluție de 0,1000 F CH_3COOH.

Ca unitate de concentrație, molaritatea trebuie să descrie concentrația la echilibru a formelor existente în soluție. În mod obișnuit, concentrația analitică se exprimă prin termeni de molaritate.

Concentrația normală. Normalitatea este definită prin numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție. Dacă numărul de echivalenți-gram și volumul sînt împărțite cu 1 000, normalitatea devine numărul de miliechivalenți/mililitru de soluție. Spre deosebire de molaritate, normalitatea variază în funcție de reacția în care participă substanța dizolvată. Aceasta înseamnă că, un calcul exact al echivalentului gram poate fi făcut numai după determinarea schimbărilor specifice în identitatea chimică a substanței dizolvate pe parcursul reacției.

În general, există n echivalenți-gram per mol; deoarece n este întotdeauna un număr întreg mic, echivalentul-gram este întotdeauna egal cu masa moleculară sau cu o fracțiune din ea.

$$\text{Echivalentul-gram} = \frac{\text{masa moleculară (g/mol)}}{n \text{ (echivalenți/mol)}} \qquad (3.4)$$

Numărul de echivalenți-gram corespunzător unei anumite cantități de solut (substanță dizolvată) se obține prin raportul:

$$\text{Echivalenți-gram} = \frac{\text{grame de solut}}{\text{echivalentul gram al solutului (g/echivalent)}} \qquad (3.5)$$

Echivalența unei reacții este definită prin n. Valoarea lui n este determinată prin numărul de ioni de H_3O^+ sau OH^- ce pot fi înlocuiți, prin starea de oxidare a unui element, sau prin schimbarea stării sale de oxidare.

În tabelul 3.4 sînt indicați echivalenții într-o serie de cazuri, iar în cele ce urmează se arată cîteva exemple de calcul.

Acidul fosforic, H_3PO_4, are trei ioni de hidrogen înlocuibili și poate consuma unul, doi sau trei ioni OH^-, într-o reacție de neutralizare obișnuită. Dacă 1 mol de H_3PO_4 este dizolvat într-un litru de soluție, soluția este 1 N

Tabelul 3.1. **Exemple de echivalenți**

Solutul	n
	Starea de oxidare
NaCl	1 (unde interesează Na^+)
$BaCl_2$	2 (unde interesează Ba^{2+})
$AlCl_3$	3 (unde interesează Al^{3+})
Na_2SO_4	2 (unde interesează SO_4^{2-})
Ioni de hidroniu și de hidroxid înlocuibili	
HCl	1
HNO_3	1
H_2SO_4	1 (unde produsul este HSO_4^-)
	2 (unde produsul este SO_4^{2-})
NaOH	1
KOH	1
$Ba(OH)_2$	2
Schimbări în starea de oxidare	
$FeCl_3$	1 (unde produsul este Fe^{2+})
MnO_4^-	5 (unde produsul este Mn^{2+})
$SnCl_4$	2 (unde produsul este Sn^{2+})

în H_3PO_4, dacă este urmată reacția (3.6); 2 *N* dacă este urmată reacția (3.7) și 3 *N* dacă este urmată reacția (3.8):



$$H_3PO_4+OH^- \rightarrow H_2O+H_2PO_4^- \quad (3.6)$$



$$H_3PO_4+2OH^- \rightarrow 2H_2O+HPO_4^{2-} \quad (3.7)$$



$$H_3PO_4+3OH^- \rightarrow 3H_2O+PO_4^{3-} \quad (3.8)$$

Oxalatul acid de potasiu KHC_2O_4 poate avea doi echivalenți, în funcție de reacția la care participă. Astfel, 1 mol de KHC_2O_4 per litru de soluție formează o concentrație 1 *N*, dacă este utilizat ca acid (un ion de hidrogen înlocuibil) și 2 *N*, dacă este utilizat ca agent reducător, cînd se transformă din $C_2O_4^{2-}$ în $2CO_2$ cu pierderea a doi electroni.

Acidul azotic, HNO_3, conține un ion de hidrogen înlocuibil conform reacției:



$$HNO_3+H_2O \rightarrow H_3O^++NO_3^- \quad (3.9)$$

dar NO_3^- poate suferi o varietate de schimbări în starea de oxidare. O soluție de 1 mol de HNO_3 per litru de soluție este, deci, 1 *N* dacă se utilizează ca acid și poate fi 1 *N*, 3 *N*, sau 8 *N* dacă este utilizat ca agent oxidant unde produșii sînt NO_2, NO și respectiv NH_4^+. Există de asemenea și alți produși posibili rezultînd, în consecință, diferite normalități.

Exprimarea concentrației unei soluții în termeni de normalitate trebuie să fie făcută cu mare grijă, deoarece este asociată cu o comportare chimică specifică și orice abatere necesită o recalculare.

Deși aceasta ar părea oarecum dificil, exprimarea concentrației în normalitate este aplicată în mod universal la reacțiile stoechiometrice deoarece prezintă un mare avantaj. Întrucît un echivalent al unui reactant reacționează întotdeauna cu un echivalent al altui reactant, este posibil să se calculeze ușor relația stoechiometrică pentru reacția respectivă.

Concentrația procentuală. Concentrația procentuală a substanței dizolvate se poate referi la procente în masă sau procente în volum. Concentrația procentuală uzuală reprezintă o fracțiune din masa totală a soluției. De exemplu, o soluție 3% de H_2O_2 se prepară din 3 g de H_2O_2 la 100 g de soluție sau din 3 g de H_2O_2 la 97 g de apă.

Concentrația procentuală volumică se referă la volume. Astfel, 3% de H_2O_2 înseamnă 3 ml de H_2O_2 diluate la un volum total de 100 ml. Deoarece efectele de hidratare determină unele schimbări de volum, o soluție corectă (exprimată prin procente de volum) nu se va obține amestecînd 3 ml H_2O_2 și 97 ml apă. În general, pot avea loc fenomene de dilatare sau o contractare în funcție de natura substanței dizolvate și de starea sa fizică (solidă, lichidă sau gazoasă).

Activitatea. În soluțiile de neelectroliți sînt prezente trei tipuri de interacțiuni. De exemplu, într-o soluție de alcool în apă, au loc interacțiuni între moleculele de alcool, între moleculele de apă și între moleculele de alcool și cele de apă. Diferitele proprietăți ale acestei soluții, cum ar fi, presiunea de vapori, scăderea punctului de înghețare, ridicarea punctului de fierbere, solubilitatea și multe alte proprietăți fizice și chimice care sînt în funcție de concentrație sînt influențate de aceste interacțiuni, rezultînd abateri de la valoarea „concentrației ideale".

În soluțiile de electroliți, cum ar fi NaCl în apă, interacțiunile sînt mult mai complexe, deoarece sînt implicate sarcinile electrostatice. Aceste interacțiuni includ atracții dintre ionii de sarcini contrare și respingeri dintre ionii cu sarcini de același semn. În consecință, numărul de ioni sau de molecule pot varia, făcînd ca anumite proprietăți particulare ale soluției să se deosebească de cele prevăzute. Concentrația ideală, de tipurile menționate anterior (M, N etc.), corespunde unor soluții lipsite de interacțiile menționate, pe cînd concentrația reală sau efectivă, care ia în considerare aceste interacțiuni este denumită *activitate.*

Pentru majoritatea soluțiilor de concentrație molară, activitatea este proporțională cu concentrația substanței dizolvate:

$$a \cdot \alpha \cdot c \tag{3.10}$$

unde a este activitatea substanței dizolvate și c este concentrația, ambele exprimate în unități molare. Dacă se include o constantă de proporționalitate, ecuația devine:

$$a = \gamma c \tag{3.11}$$

unde γ este un coeficient de activitate adimensional.

În metodele titrimetrice și gravimetrice, precum și în majoritatea determinărilor analitice obișnuite, se măsoară concentrația molară a substanței și nu activitatea. Astfel, o soluție preparată prin diluarea a 0,1000 moli de HCl pînă la 1,000 litru va fi 0,1000 M H_3O^+ și 0,1000 M Cl^-. De exemplu, ionul de hidroniu poate fi titrat cu o bază standard, iar ionul de clor cu o soluție standard de $AgNO_3$. Interacțiunile de diferite tipuri, deși prezente, nu sînt suficient de puternice pentru a influența reacțiile de titrare. Nu trebuie, însă trasă concluzia că activitatea nu are o semnificație importantă, deoarece este întotdeauna posibil ca forțele de atracție sau de respingere dintre ioni sau molecule să fie destul de mari pentru a afecta măsurarea unei proprietăți. De aceea, este necesar să se ia în considerație nu numai concentrația substanțelor dizolvate, dar și natura reacțiilor chimice pe care

le implică. Astfel de interacţiuni devin mai puţin importante pe măsură ce soluţia devine mai diluată, deoarece substanţele dizolvate au tendinţa de a fi disociate într-un grad mai ridicat şi, în consecinţă, se afectează reciproc mult mai puţin.

pX. Constantele de echilibru, concentraţiile ionice sau molare precum şi alţi parametri frecvent utilizaţi în chimia analitică au valori numerice foarte mici. Pentru evitarea acestui inconvenient s-a propus înlocuirea acestor valori prin intermediul expresiei logaritmice *pX*, definit prin:

$$pX = \log\frac{1}{X} = -\log X \tag{3.12}$$

unde X este concentraţia molară sau o constantă de echilibru.

Deoarece *pX* este exprimat în logaritmi în bază 10, ecuaţia (3.12) poate fi scrisă de asemenea şi sub forma:

$$X = 10^{-pX} \tag{3.13}$$

Pentru toate numerele mai mici decît 1, valorile *pX* au avantajul de a fi pozitive, în timp ce valorile negative *pX*, rareori întîlnite, sînt reprezentative pentru numerele mai mari decît 1.

Cea mai frecventă exprimare a lui *pX* apare cînd $X = [H_3O^+]$ rezultînd:

$$pH = \log\frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+] \tag{3.14}$$

în care parantezele drepte semnifică în mod convenţional concentraţia moli/litru.

O definiţie fundamentală şi mai precisă implică activitatea ionului de hidrogen. Totuşi, diferenţa dintre expresia (3.14) şi aceea bazată pe activitate este foarte redusă, ceea ce face ca în aproape toate aplicaţiile practice obişnuite să se utilizeze expresia (3.14).

În mod similar, *p*OH, indică concentraţia ionului de hidroxil:

$$pOH = \log\frac{1}{[OH^-]} = -\log[OH^-] \tag{3.15}$$

Orice modificare a concentraţiei H_3O^+ (sau OH^-) duce la schimbarea valorilor de *p*H (sau *p*OH): suma *p*H-ului şi a *p*OH-ului într-o soluţie este egală cu 14.

$$pH + pOH = 14 \tag{3.16}$$

Titrul. Titrul unei soluţii este definit prin masa unei substanţe pure care este chimic echivalentă sau care reacţionează cu un anumit volum de soluţie (în mod obişnuit cu 1 ml). Un exemplu de calcul, utilizînd titrul, este prezentat în exemplul 3.8 din acest capitol.

Părţi per mie şi părţi per milion. Concentraţia se mai poate exprima prin părţi la mie (ppt) reprezentînd miligrame per gram (mg/g), sau părţi la milion (ppm) reprezentînd miligrame per kilogram (mg/kg) sau micrograme per gram (μg/g). De exemplu, 1 ppt Cu într-un aliaj înseamnă că aliajul conţine 1 parte de Cu la 1 000 părţi de aliaj. Dacă ar fi 1 ppm, ar însemna că există 1 parte Cu într-un milion de părţi de aliaj.

Soluţiile pot fi tratate în acelaşi mod. Deci, o soluţie de 1 ppm Cu, ar fi 1 parte Cu într-un milion de părţi de probă din soluţie. Deoarece părţile

per milion sînt utilizate pentru a exprima concentrația unor substanțe la nivel de urme în soluții diluate, se poate aproxima că miligrame per kilogram sînt egale cu miligrame per litru.

3.3. CALCULE

Calcule bazale pe molaritate. În procedeele analitice, calculele se pot efectua pe baza expresiilor precedente considerîndu-se moli, soluții molare și stoechiometria reacției.

Se utilizează ecuațiile:

$$M = \frac{\text{moli de solut}}{\text{litru}} \tag{3.17}$$

sau

$$M = \frac{\text{mmoli de solut}}{\text{ml}} \tag{3.18}$$

$$\text{numărul de moli} = \frac{\text{masa solut (g)}}{\text{masa moleculară (g/mol)}} \tag{3.19}$$

$$\text{numărul de milimoli} = \frac{\text{masa solut (mg)}}{\text{masa moleculară (mg/mmol)}} \tag{3.20}$$

De unde rezultă:

$$\text{moli de solut} = M \times \text{litru} \tag{3.21}$$

$$\text{mmoli de solut} = M \times \text{ml} \tag{3.22}$$

Pentru o reacție stoechiometrică de tipul:



$$A + B \rightarrow C + D \tag{3.23}$$

calculul este simplu, pentru că A și B reacționează în proporție de mol la mol. Deci

$$M_A \times \text{litri}_A = M_B \times \text{litri}_B \tag{3.24}$$

și

$$M_A \times \text{ml}_A = M_B \times \text{ml}_B \tag{3.25}$$

din aceste ecuații rezultă că, la punctul stoechiometric al reacției:

$$\text{numărul de moli A} = \text{numărul de moli B} \tag{3.26}$$

și

$$\text{numărul de mmoli A} = \text{numărul de moli B} \tag{3.27}$$

Ecuațiile (3.20) și (3.22) pot fi cuplate pentru a da:

$$\frac{\text{masa lui A (mg)}}{\text{masa moleculară a lui A (mg/mmol)}} = \text{ml}_B \times M_B \text{ (mmoli/ml)} =$$

$$= \frac{\text{masa lui B (mg)}}{\text{masa moleculară a lui B (mg/mmol)}} \tag{3.28}$$

și

$$\text{masa lui A(mg)} = \text{ml}_B \times M_B \times \text{masa moleculară a lui A} \qquad (3.29)$$

Dacă A reprezintă o parte dintr-o probă, se poate calcula din masa probei luate proporția procentuală din A după expresia:

$$A\% = \frac{\text{masa lui A (mg)} \times 100}{\text{masa probei (mg)}} \qquad (3.30)$$

De asemenea, din cuplarea ecuațiilor (3.29) și (3.30) rezultă:

$$A\% = \frac{\text{ml}_B \times M_B(\text{mmol/ml}) \times \text{masa moleculară a lui A (mg/mmol)} \times 100}{\text{masa probei (mg)}} \qquad (3.31)$$

Multe reacții nu se desfășoară într-un raport echimolecular. În consecință, ecuațiile precedente trebuie să fie modificate pentru a ține cont de proporția de moli de reactanți implicați în reacția stoechiometrică. Considerînd reacția (3.23) de forma generală:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (3.32)$$

a moli (sau mmoli) de A reacționează cu b moli (sau milimoli) de B. Atunci, expresia (3.26) trebuie să fie modificată pentru a lua în considerare raportul de moli A și B la echilibru. De aici rezultă:

$$\text{Numărul de moli de A} = \text{numărul de moli de B} \times a/b \qquad (3.33)$$

sau

$$\text{Numărul de mmoli de A} = \text{numărul de mmoli de B} \times a/b \qquad (3.34)$$

unde a/b este raportul de moli, A este substanța analizată iar B este titrantul sau reactantul de concentrație cunoscută.

Înlocuind pe (3.20) și (3.22) în (3.34), rezultă:

$$\frac{\text{masa lui A (mg)}}{\text{masa moleculară a lui A}} = \text{ml}_B \times M_B \times \frac{a}{b} \qquad (3.35)$$

și

$$\text{masa lui A(mg)} = \text{ml}_B \times M_B \times \frac{a}{b} \times \text{masa moleculară a lui A} \qquad (3.36)$$

Pentru A% expresia este:

$$A\% = \frac{\text{ml}_B \times M_B\,(\text{mmoli/ml}) \times (a/b) \times \text{masa moleculară a lui A(mg/mmol)} \times 100}{\text{masa probei (mg)}} \qquad (3.37)$$

În cele ce urmează se dau cîteva exemple, în care se utilizează aceste ecuații pentru ilustrarea calculelor tipice din analizele cantitative.

În aceste exemple, concentrația analitică molară va fi înlocuită prin F (formularitatea), fără ca aceasta să schimbe expresiile obținute.

Exemplul 3.1. Cîți mililitri de 0,5100 F HCl trebuie să fie utilizați pentru a prepara 600 ml de soluție 0,0100 F HCl?

$$F_{\text{inițial}} \times \text{ml}_{\text{inițiali}} = F_{\text{final}} \times \text{ml}_{\text{final}}$$

$$0{,}5100 \text{ mmoli/ml} \times \text{ml}_{\text{inițial}} = 0{,}0100 \text{ mmol/ml} \times 600 \text{ ml}$$

$$\text{ml}_{\text{inițial}} = 11{,}76 \text{ ml}$$

Prin urmare, 11,76 ml de 0,5100 F HCl trebuie să fie diluaţi pînă la un volum total de 600 ml.

Exemplul 3.2. Să se calculeze formularitatea unei soluţii de HCl a cărei masă specifică este 1,1878 şi care conţine 37,50 % HCl.

$$\text{g de HCl/ml de soluţie} = \text{masa specifică} \times \% \text{ HCl}$$

$$\text{g de HCl/ml de soluţie} = 1{,}1878 \times 0{,}3750 = 0{,}4455 \text{ g/ml}$$

$$\frac{\text{masa de HCl (g)}}{\text{masa moleculară a HCl}} = \text{numărul de moli de HCl}$$

$$\frac{0{,}4455 \text{ g/ml}}{36{,}47 \text{ g/mol}} = 0{,}01222 \text{ moli/ml} \times 1\,000 \text{ ml/litru} = 12{,}22\ F.$$

Exemplul 3.3. Să se calculeze concentraţia de Na^+ în g/litru, pentru soluţia preparată prin amestecarea a 100,0 ml de 0,1200 F NaCl şi 200,0 ml de 0,05000 F de NaOH.

$$\text{ml}_{NaCl} \times F_{NaCl} = \text{mmoli } Na^+$$

$$100 \text{ ml} \times 0{,}1200 \text{ mmol/ml} = 12{,}00 \text{ mmoli } Na^+$$

$$\text{ml}_{NaOH} \times F_{NaOH} = \text{mmoli } Na^+$$

$$200 \text{ ml} \times 0{,}05000 \text{ mmol/ml} = 10{,}00 \text{ mmoli } Na^+$$

$$\text{total mmoli } Na^+ = 22{,}00$$

$$\text{volumul total} = 300{,}0 \text{ ml}$$

$$\frac{22{,}00 \text{ moli}}{0{,}300 \text{ litri}} = 73{,}33 \text{ mmoli } Na^+/l$$

$$1 \text{ mmol } Na^+ = 0{,}02299 \text{ g}$$

$$gNa^+/l = 73{,}33 \text{ mmoli/l} \times 0{,}02299 \text{ g/mmoli} = 1{,}686 \text{ g/l}$$

Exemplul 3.4. Să se calculeze volumul de 0,2500 F HCl necesar pentru a prepara 500 ml soluţie de 0,08000 F HCl

$$\text{ml}_{HCl} \times F_{HCl} = \text{mmoli HCl}$$

$$500{,}0 \text{ ml} \times 0{,}08000\ F = 40{,}00 \text{ mmoli HCl}$$

$$\text{ml}_{HCl} = \frac{\text{mmoli}_{HCl}}{F_{HCl}}$$

$$\text{ml}_{HCl} = \frac{40{,}00 \text{ mmoli}}{0{,}2500\ F} = 160{,}0 \text{ ml}$$

160,0 ml 0,2500 F diluaţi la 500,0 ml vor da o soluţie de HCl 0,08000 F.

Exemplul 3.5. Cîte grame de NaOH trebuie să fie cîntărite pentru a face 1,000 litru de soluţie NaOH de aproximativ 0,1 F.

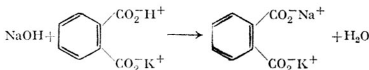
$$1\,000 \text{ ml} \times 0{,}1 \text{ mmol/ml} = 100 \text{ mmoli de NaOH în soluţie}$$

$$\frac{\text{masa NaOH (mg)}}{\text{masa moleculară NaOH}} = \text{numărul de mmoli NaOH}$$

$$\frac{\text{masa de NaOH (mg)}}{40{,}00 \text{ mg/mmol}} = 100 \text{ mmol}$$

$$\text{masa de NaOH} = 4\,000 \text{ mg sau } 4{,}0 \text{ g}$$

Exemplul 3.6. Care este formularitatea unei soluţii de NaOH, dacă 26,45 ml reacţionează cu 0,5644 g de ftalat acid de potasiu, KHP. ($KHC_6H_4O_4$ de masă moleculară 204,2)?



$$\text{numărul de mmoli de KHP} = \frac{\text{masa de KHP (mg)}}{\text{masa moleculară a KHP}}$$

$$\text{numărul de mmoli de KHP} = \frac{564{,}4 \text{ mg}}{204{,}2 \text{ mg/mmol}}$$

numărul de moli de KHP=2,764 mmoli.

Întrucît reacţia are loc la un raport molar de 1 : 1, se poate afirma că, la punctul stoechiometric

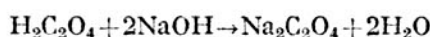
$$\text{numărul de mmoli de KHP} = \text{numărul de mmoli de NaOH}$$

$$ml_{NaOH} \times F_{NaOH} = \text{mmoli de NaOH} = \text{mmoli de KHP}$$

$$26{,}45 \text{ ml} \times F_{NaOH} = 2{,}764 \text{ mmoli}$$

$$F_{NaOH} = 0{,}1045\ F$$

Exemplul 3.7. Care este puritatea acidului oxalic, în procente, dacă 0,1683 g de soluţie este complet neutralizată de 34,65 ml de NaOH 0,1045 *F*?



$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

$$\text{numărul de mmoli de } H_2C_2O_4 = \text{numărul de mmoli de NaOH} \times \frac{1}{2}$$

$$\text{numărul de mmoli de } H_2C_2O_4 = ml_{NaOH} \times F_{NaOH} \times \frac{1}{2}$$

$$\text{numărul de mmoli de } H_2C_2O_4 = 34{,}65 \text{ ml} \times 0{,}1045 \text{ mmol/ml} \times \frac{1}{2} = 1{,}811 \text{ mmoli}$$

$$\frac{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (mg)}}{\text{masa moleculară de } H_2C_2O_4 \text{ (mg/mmol)}} = \text{numărul de mmoli}$$

$$\frac{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (mg)}}{90{,}04 \text{ mg/mmol}} = 1{,}811 \text{ mmol}$$

$$\text{masa de } H_2C_2O_4 = 163{,}0 \text{ mg } (0{,}1630 \text{ g})$$

$$\text{puritatea } \% = \frac{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (g) aflată} \times 100}{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (g) probă}}$$

$$\text{puritatea } \% = \frac{0{,}1630 \text{ g} \times 100}{0{,}1683 \text{ g}} = 96{,}85\,\%$$

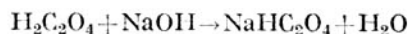
sau

$$H_2C_2O_4,\ \% = \frac{ml_{NaOH} \times F_{NaOH} \times \frac{1}{2} \times \text{masa moleculară a } H_2C_2O_4 \times 100}{\text{masa probei (mg)}}$$

$$H_2C_2O_4,\ \% = \frac{34{,}65 \text{ ml} \times 0{,}1045 \text{ mmol/ml} \times \frac{1}{2} \times 90{,}04 \text{ mg/mmol} \times 100}{168{,}3 \text{ mg}}$$

$$H_2C_2O_4\ \% = 96{,}85\,\%.$$

Dacă reacția ar fi fost:



$$H_2C_2O_4 + NaOH \rightarrow NaHC_2O_4 + H_2O$$

calculul ar fi fost simplificat, întrucît acidul și baza ar fi reacționat într-o proporție de 1 : 1 și, prin urmare, raportul reacției ar fi de 1. Și în acest caz, puritatea calculată ar fi fost de 96,85 %, deoarece ar fi fost necesari numai 17,83 ml din soluția de bază, conform acestei reacții.

Titrul și părțile per milion sînt întîlnite în mod frecvent în analizele de rutină pentru determinarea urmelor. Exemplele 3.8 pînă la 3.12 ilustrează folosirea în calcule a acestor unități de concentrație.

Exemplul 3.8. Să se exprime soluția standard de NaOH din exemplul 3.6, sub formă de titru, în raport cu KHP:

$$F_{NaOH} = 0{,}1045\ F \text{ și mg KHP/1,0 ml NaOH} = \text{titru}$$

La punctul stoechiometric al reacției

$$\text{mmoli de NaOH} = \text{mmoli de KHP}$$

$$F_{NaOH} \times ml_{NaOH} = \frac{\text{mg KHP}}{\text{masă moleculară a KHP}}$$

$$\frac{\text{mg KHP}}{ml_{NaOH}} = \text{masă moleculară a KHP} \times F_{NaOH}$$

$$\frac{\text{mg KHP}}{ml_{NaOH}} = 204{,}2 \text{ mg/mmol} \times 0{,}1045 \text{ mmol/ml} = 21{,}34 \text{ mg/ml NaOH}$$

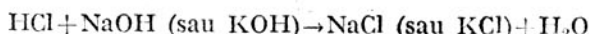
Exemplul 3.9. O probă impură de KHP (0,5000 g) a fost titrată cu 10,01 ml de NaOH 0,1045 *F*. Cu datele din exemplul 3.8, să se calculeze % KHP din probă

$$\text{mg KHP} = \text{titru} \times \text{ml}$$

$$\text{mg KHP} = 21{,}34 \text{ mg/ml}_{NaOH} \times 10{,}01 \text{ ml} = 213{,}6 \text{ mg}$$

$$\%\ \text{KHP} = \frac{213{,}6 \text{ mg}}{500{,}0 \text{ mg}} \times 100 = 42{,}72\ \%$$

Exemplul 3.10. 50,00 ml soluție de HCl 0,1200 *F* au fost adăugați la 40,00 ml soluție de KOH. Acidul în exces a fost titrat cu 23,50 ml de soluție NaOH 0,09910 *F*. Să se calculeze formularitatea soluției de KOH:



$$HCl + NaOH \text{ (sau KOH)} \rightarrow NaCl \text{ (sau KCl)} + H_2O$$

Raportul de reacție, pentru ambele reacții, este 1, așadar:

$$ml_{HCl} \times F_{HCl} = mmoli_{HCl} \text{ (adăugați)}$$

$$50{,}00 \text{ ml} \times 0{,}1200\ F = 6{,}000 \text{ mmoli}$$

$$ml_{NaOH} \times F_{NaOH} = mmoli_{NaOH} \text{ (pentru titrare)}$$

$$23{,}50 \text{ ml} \times 0{,}09910\ F = 2{,}329 \text{ mmoli}$$

$$mmoli_{KOH} = mmoli_{HCl} - mmoli_{NaOH}$$

$$6{,}000 \text{ mmoli} - 2{,}329 \text{ mmoli} = 3{,}671 \text{ mmoli}$$

$$\frac{mmoli_{KOH}}{ml_{KOH}} = F_{KOH}$$

$$\frac{3{,}671 \text{ mmoli}}{40{,}0 \text{ ml}} = 0{,}09178\ F$$

Exemplul 3.11. Să se calculeze concentrația unei soluții de NaOH 0,001000 F în părți per milion (masa/volum)

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg NaOH}}{1\,000 \text{ ml soluție}} = \frac{\text{mg NaOH}}{\text{litru}}$$

$$\frac{\text{mg NaOH}}{\text{litru}} = F_{\text{NaOH}} \times \text{masă moleculară} \times 1\,000 \text{ mg/g}$$

$$\frac{\text{mg NaOH}}{\text{litru}} = 1{,}000 \times 10^{-3} \text{ mol/litru} \times 40{,}00 \text{ g/mol} \times 1\,000 \text{ mg/g} = 40{,}00 \text{ mg/litru}$$

$$\text{ppm NaOH} = 40{,}00 \text{ ppm}$$

Exemplul 3.12. Să se calculeze mg/ml și ppm pentru Hg^{2+} și NO_3^- dintr-o soluție de $Hg(NO_3)_2$ $4{,}15 \times 10^{-5}$ F.

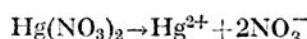
Pentru Hg^{2+}:

$$4{,}15 \times 10^{-5} \text{ mol/litru} \times 201 \text{ g/mol} = 8{,}34 \times 10^{-3} \text{ g/litru}$$

$$8{,}34 \times 10^{-3} \text{ g/litru} \times 1\,000 \text{ mg/g} \times \frac{1 \text{ litru}}{1\,000 \text{ ml}} = 8{,}34 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$$

$$8{,}34 \times 10^{-3} \text{ mg/ml} \times 1\,000 \text{ ml/litru} = 8{,}34 \text{ mg/litru} = 8{,}34 \text{ ppm}$$

Pentru NO_3^-:



$$Hg(NO_3)_2 \rightarrow Hg^{2+} + 2NO_3^-$$

$$4{,}15 \times 10^{-5} \text{ mol/litru} \times 62{,}0 \text{ g/mol} \times 2 = 5{,}15 \times 10^{-3} \text{ g/litru}$$

$$5{,}15 \times 10^{-3} \text{ g/litru} \times 1\,000 \text{ mg/g} \times \frac{1 \text{ litru}}{1\,000 \text{ ml}} = 5{,}15 \times 10^{-3} \text{ mg/ml}$$

$$5{,}15 \times 10^{-3} \text{ mg/ml} \times 1\,000 \text{ ml/litru} = 5{,}15 \text{ mg/litru} = 5{,}15 \text{ ppm}$$

Calcule bazate pe normalitate. După cum s-a mai arătat normalitatea se definește prin numărul de echivalenți gram la litru:

$$N = \frac{\text{E solut}}{\text{litru}} \tag{3.38}$$

$$N = \frac{\text{mE solut}}{\text{ml}} \tag{3.39}$$

unde E și mE reprezintă masa echivalentă a solutului, respectiv, masa miliechivalentă. Relațiile (3.38) și (3.39) pot fi rescrise sub forma:

$$N(\text{E/litru}) \times \text{litri} = \text{numărul de echivalenți al solutului} \tag{3.40}$$

$$N(\text{mE/ml}) \times \text{ml} = \text{numărul de miliechivalenți de solut} \tag{3.41}$$

Într-o reacție stoechiometrică de tipul:



$$A + B \rightarrow C + D \tag{3.42}$$

un echivalent de reactant A va reacționa exact cu un echivalent de reactant B, sau 8 miliechivalenți de reactant A vor reacționa exact cu 8 miliechivalenți de reactant B și așa mai departe. Reacția va implica întotdeauna un număr egal de echivalenți, chiar dacă se întîmplă ca unul dintre reactanți să fie în exces. Numărul de echivalenți sau miliechivalenți ai unei substanțe dizolvate A sau B, poate fi calculat cu ajutorul relațiilor (3.40) sau (3.41), într-o soluție de concentrație cunoscută, în unități de normalitate presupu-

nînd că volumul soluției este cunoscut. Deoarece A și B reacționează în raport de echivalent per echivalent se poate scrie ecuația (3.43):

$$\text{litri}_A \times N_A = \text{litri}_B \times N_B \tag{3.43}$$

din care rezultă:

$$\text{numărul de } E_A = \text{numărul de } E_B \tag{3.44}$$

la punctul stoechiometric al reacției.

În mod similar se poate scrie:

$$\text{ml}_A \times N_A = \text{ml}_B \times N_B \tag{3.45}$$

și

$$\text{numărul de } mE_A = \text{numărul de } mE_B \tag{3.46}$$

Numărul de miliechivalenți de substanță A (sau B) poate fi calculat dacă se cunoaște masa sa și masa miliechivalentului, pentru care este nevoie să se precizeze tipul de reacție. Astfel, numărul de miliechivalenți sau de echivalenți se calculează prin:

$$mE_A = \frac{\text{masa lui A (mg)}}{\text{masa } mE_A \text{ (mg/mE)}} \tag{3.47}$$

$$E_A = \frac{\text{masa lui A (g)}}{\text{masa } E_A \text{ (g/E)}} \tag{3.48}$$

Pentru a calcula masa miliechivalentului sau masa echivalentului A se utilizează relațiile (3.4) și (3.5).

Din relațiile (3.45) și (3.47) se obține:

$$\frac{\text{masa lui A(mg)}}{\text{masa } mE_A \text{ (mg/mE)}} = \text{ml}_B \times N_B = \frac{\text{masa lui B (mg)}}{\text{masa } mE_B \text{ (mg/mE)}} \tag{3.49}$$

și

$$\text{masa substanței A(mg)} = \text{ml}_B \times N_B \times \text{masa } mE_A \tag{3.50}$$

Pentru a calcula concentrația procentuală de substanță A dintr-o probă, se cîntărește o cantitate din proba dată și se determină conținutul în A, după ce se execută etapele corespunzătoare cu reactivii adecvați, făcîndu-se măsurători atente. Apoi, se poate calcula masa substanței A după relația:

$$A\% = \frac{\text{masa substanței A (mg)} \times 100}{\text{masa probei (mg)}} \tag{3.51}$$

sau prin combinarea relațiilor (3.50) și (3.51) se obține:

$$A\% = \frac{\text{ml}_B \times N_B \text{ (mE/ml)} \times \text{masa } mE_A \text{ (mg/mE)} \times 100}{\text{masa probei (mg)}} \tag{3.52}$$

Partea cea mai dificilă a calculului constă în stabilirea masei echivalente corecte. Pentru acest motiv este absolut necesară cunoașterea tipului de reacție care are loc și stoechiometria sa.

În cele ce urmează sînt date cîteva exemple pentru precizarea acestor calcule. Sînt aceleași exemple de la 3.5 la 3.7, numai că se exprimă concentrația în normalitate.

Exemplul 3.13. Cîte grame de NaOH trebuie să fie cîntărite pentru a prepara 1,000 l de soluție NaOH de aproximativ 0,1 *N*?

$$100 \text{ ml} \times 0{,}1\ N = 100\ mE_{NaOH}$$

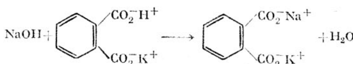
$$100\ mE = \frac{\text{masa de NaOH (g)}}{\text{masa } mE_{NaOH} \text{ (g/mE)}}$$

NaOH participă intr-o reacţie acido-bazică, deci posedă un singur ion înlocuibil: OH. Prin urmare,

$$\text{masa } mE_{NaOH} = \frac{40{,}00 \text{ g/mol}}{1 \text{ E/mol} \times 1\,000 \text{ mE/E}} = 0{,}0400 \text{ g/mE}$$

$$\text{masa de NaOH} = 100 \text{ mE} \times 0{,}0400 \text{ g/mE} = 4{,}00 \text{ g}$$

Exemplul 3.14. Care este normalitatea unei soluţii de NaOH, dacă sînt necesari 26,45 ml pentru a reacţiona exact cu o soluţie conţinînd 0,5644 g de ftalat acid de potasiu, KHP. ($KHC_6H_4O_4$, masa moleculară 204,2)?



$$\text{Numărul de } mE_{KHP} = \frac{\text{masa de KHP}}{\text{masa } mE_{KHP}}$$

$$\text{Numărul de } mE_{KHP} = \frac{0{,}5644 \text{ g} \times 1\,000 \text{ mg/g}}{204{,}2 \text{ mg/mE}} = 2{,}764 \text{ mE}$$

$$mE_{KHP} = mE_{NaOH} \text{ (la punctul stoechiometric)}$$

$$ml_{NaOH} \times N_{NaOH} = mE_{NaOH} = mE_{KHP}$$

$$26{,}45 \text{ ml} \times N_{NaOH} \text{ (mE/ml)} = 2{,}764 \text{ mE}$$

$$N_{NaOH} = 0{,}1045\ N$$

Exemplul 3.15. Care este puritatea procentuală a acidului oxalic ($H_2C_2O_4$, cu masa moleculară 90,04), dacă 0,1683 g de acid în soluţie este complet neutralizat de 34,65 ml de NaOH 0,1045 *N*?

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$



$$mE_{NaOH} = mE_{H_2C_2O_4} = ml_{NaOH} \times N_{NaOH}$$

$$mE_{H_2C_2O_4} = 34{,}65 \text{ ml} \times 0{,}1045\ N$$

$$mE_{H_2C_2O_4} = 3{,}621 \text{ mE}$$

$$\text{masa } mE_{H_2C_2O_4} = \frac{\text{masa moleculară de } H_2C_2O_4 \text{ (g/mol)}}{n\text{(E/mol)} \times 1\,000 \text{ mE/E}}$$

$$\text{masa } mE_{H_2C_2O_4} = \frac{90{,}04}{2 \times 1\,000} \text{ (2 ioni H înlocuibili)}$$

$$\text{masa } mE_{H_2C_2O_4} = 0{,}04502 \text{ g/mE} = 45{,}02 \text{ mg/mE}$$

$$\text{numărul de } mE_{H_2C_2O_4} = \frac{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (g)}}{\text{masa } mE_{H_2C_2O_4}}$$

$$\frac{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (g)}}{0{,}4502 \text{ g/mE}} = 3{,}621 \text{ mE}$$

$$\text{masa de } H_2C_2O_4 = 0{,}1630 \text{ g}$$

$$\%\ \text{puritate} = \frac{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (g) aflată}}{\text{masa de } H_2C_2O_4 \text{ (g) probă}} \times 100$$

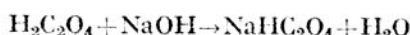
$$\%\ \text{puritate} = \frac{0{,}1630 \times 100}{0{,}1683} = 96{,}85\ \%$$

În mod similar:

$$\% H_2C_2O_4 = \frac{ml_{NaOH} \times N_{NaOH} \times masa\ mE_{H_2C_2O_4} \times 100}{masa\ probei\ (mg)}$$

$$\% H_2C_2O_4 = \frac{34,65\ ml \times 0,1045\ N \times 0,04502\ mg/mE \times 100}{0,1680\ mg} = 96,86\ \%$$

Dacă reacția ar fi fost:



$$H_2C_2O_4 + NaOH \rightarrow NaHC_2O_4 + H_2O$$

deoarece este implicat un singur H înlocuibil, se obține masa miliechivalentului de $H_2C_2O_4$ cu relația:

$$masa\ mE_{H_2C_2O_4} = \frac{90,04\ g/mol}{1\ E/mol \times 1\ 000\ mE/E}$$

$$masa\ mE_{H_2C_2O_4} = 90,04\ mg/mE$$

Și în acest caz puritatea $H_2C_2O_4$ este de 96,85 % deoarece, conform acestei reacții ar fi nevoie de numai 17,33 ml de NaOH.

Exemplul 3.16. O probă cîntărind 2,212 g a fost dizolvată în apă și soluția acidă a fost tratată cu 24,12 ml de NaOH 0,1109 *F*. Să se calculeze mE de acid și % H^+ din probă:

$$ml_{NaOH} \times F_{NaOH} = mE_{NaOH}$$

$$24,12\ ml \times 0,1109\ F = 2,675\ mE$$

$$mE_{NaOH} = mE_{acid}$$

Rezultă: 2,675 mE de acid în probă

$$\% H^+ = \frac{ml_{NaOH} \times F_{NaOH} \times mE_{H^+} \times 100}{masa\ probei\ (mg)}$$

$$\% H^+ = \frac{24,12\ ml \times 0,1109\ F \times 1,008\ mg/mE \times 100}{2\ 212\ mg} = 0,122\ \%$$

Utilizarea calculelor de molaritate și normalitate. În continuare, pe parcursul cărții, în toate exemplele și discuțiile, va fi utilizat conceptul de molaritate. Aceasta deoarece chimia analitică se află într-o perioadă de tranziție, în care se constată că „normalitatea" și „echivalența" sînt înlăturate treptat. Unul din cele mai importante motive care explică această generalizare constă în faptul că, relațiile și calculele fundamentale în studiul echilibrului și cineticii sînt bazate pe utilizarea molilor, molarității și formularității. Fără îndoială că rămîne importantă înțelegerea normalității și a echivalenței deoarece încă se mai întîlnește în practică utilizarea lor. De exemplu, conceptul de echivalență este întrebuințat în măsurătorile de rezistență și în legea lui Faraday privind electroliza. De asemenea, în laboratoarele chimice și în cele industriale se obișnuiește ca multe rezultate cantitative să fie prezentate în termeni de echivalenți sau neechivalenți, în special în analizele bazate pe reacțiile de neutralizare.

3.4. STANDARDE

Este foarte importantă stabilirea de standarde sau de anumite referințe pentru orice fel de măsurătoare. Astfel, standardul de bază în cazul măsurării unor proprietăți fizice este o unitate de măsură foarte precis definită. În

Tabelul 3.5. **Unități de măsură folosite ca standarde primare pentru proprietăți fizice**

Proprietatea fizică	Unitatea de măsură	Definiția unității
Masă	Gram	1/1 000 din cantitatea de materie a „kilogramului internațional", prototipul de platină iridiată, păstrat la Sèvres în Franța
Lungime	Centimetru	1/100 din lungimea metrului internațional prototip la 0°C sau din lungimea egală cu 1 650 763,73 lungimi de undă, în vid, ale radiației emisă de atomul de kripton 86 la tranziția între nivelele $5d_5$ și $2p_{10}$
Timp	Secunda	Intervalul de timp egal cu 9 192 631 770 perioade de oscilație ale radiației emise la tranziția între două nivele hiperfine ($F=4$, $M_F=0$, și $F=3$, $M_F=0$) ale stării fundamentale $^3S_{1/2}$ a atomului de cesiu 133
Lungime de undă	Ångstrom	Unitate de lungime tolerată, folosită în fizica atomică și nucleară. In SI este egal cu: $1Å=10^{-10}$ m

chimie, standardul de bază poate fi o substanță a cărei puritate a fost verificată. În tabelul 3.5 sînt indicate diferite unități folosite în măsurători de masă, lungime, timp și lungime de undă.

Deoarece standardele de bază nu sînt întotdeauna accesibile, se recurge la comparații cu materialul de referință. Acestea sînt numite standarde secundare.

Organizații științifice internaționale au stabilit standarde universale. Astfel în Statele Unite N.B.S. (National Bureau of Standards) are o contribuție importantă, în special în dezvoltarea standardelor chimice.

Condițiile necesare pentru a stabili un standard variază cu proprietățile fizice sau chimice ce trebuie să fie măsurate. De exemplu, particule cu anumită suprafață sau porozitate, polimer cu anumită masă moleculară sau grad de reticulare, un aliaj cu o anumită rezistență la tracțiune sau o fibră de elasticitate cunoscută, pot fi toate standarde adecvate pentru cazuri corespunzătoare de măsurători.

În mod evident, de semnarea unei substanțe ca standard constituie o decizie foarte importantă.

Se remarcă faptul că uneori cuvîntul „standard" este utilizat cu o semnificație diferită de cea menționată. Astfel, de exemplu, sînt stabilite „Standarde" pentru conținutul de poluanți maxim admis în aer, de impurități în alimente sau medicamente sau pentru reziduurile de pesticide în produsele agricole. Pentru un chimist analist se poate pune problema de a determina dacă un produs a fost fabricat astfel încît să se încadreze într-un anumit tip de standard.

Standarde chimice. Succesul majorității metodelor analitice se bazează pe alegerea materialului de referință utilizat pentru etalonare. Trebuie selecționat un standard de bază (primar) corespunzător. Totuși, se poate întîmpla ca, singurul etalon disponibil să fie unul secundar sau o substanță care a fost desemnată și validată prin înțelegere între părțile interesate.

O substanță poate fi utilizată drept standard chimic primar dacă îndeplinește următoarele condiții: (a) să fie accesibilă și la un preț convenabil; (b) să aibă o puritate cunoscută de cel puțin 99% (de preferat 99,99% sau

chiar mai mare); (c) să fie stabilă în solventul utilizat; (d) să fie stabilă şi nehigroscopică; (e) să participe în reacţii în proporţii stoechiometrice şi (f) să posede o masă moleculară mare. Numărul de substanţe ce satisfac toate aceste cerinţe este limitat. Prin urmare, pentru majoritatea metodelor analitice este necesar un etalon chimic standard de bază. De exemplu, la determinarea titrimetrică (volumetrică) a unei substanţe este necesar un volum măsurat de reactiv de concentraţie cunoscută pînă cînd se ajunge la o proporţie stoechiometrică (*punctul stoechiometric*). Pentru a putea calcula cantitatea de substanţă din soluţie, trebuie să se cunoască exact concentraţia soluţiei de reactiv. O astfel de soluţie este denumită *soluţie standard.*

Pentru a prepara o soluţie standard primară, se cîntăreşte cu precizie, la balanţa analitică, o anumită cantitate de substanţă desemnată drept standard şi se diluează pînă la un volum cunoscut într-un balon cotat. În acest mod, se obţine o soluţie de concentraţie cunoscută, care poate fi exprimată în molaritate, normalitate sau sub altă formă. Dacă standardul este acid, se obţine o soluţie standard de aciditate cunoscută, dacă este bazic, se obţine o soluţie de bazicitate cunoscută.

Să presupunem că se cere o soluţie standard de NaOH. O astfel de soluţie nu se poate prepara prin cîntărirea directă a granulelor de NaOH, întrucît acestea nu îndeplinesc condiţiile impuse unui standard primar. În consecinţă, se prepară o soluţie de concentraţie aproximativă.

Apoi se ia o cantitate de soluţie standard primară, măsurată cu exactitate sau se cîntăreşte cu precizie o cantitate de standard primar acid şi se titrează pînă la punctul stoechiometric cu soluţia de NaOH. Întrucît reacţia stoechiometrică este cunoscută, concentraţia soluţiei necunoscute este calculată cu uşurinţă plecînd de la cantitatea de soluţie standard primară. Acest mod de calcul este ilustrat în exemplele 3.6 şi 3.14. Soluţia de NaOH este acum etalonată şi poate fi considerată drept un standard secundar. Prin comparaţie cu această soluţie de NaOH se pot etalona apoi alte soluţii de acizi. O soluţie preparată în acest mod furnizează de asemenea o concentraţie cunoscută de Na^+, dacă NaOH este pur, chiar dacă conţine apă de hidratare. Dacă NaOH conţine ca impurităţi Na_2O, NaCl sau alte materiale bazice, soluţia nu mai este etalonată în ceea ce priveşte concentraţia în Na^+. În acest caz, pentru prepararea unei soluţii cu o concentraţie de Na^+ cunoscută, se recomandă utilizarea unui etalon primar care conţine Na^+ sau etalonarea soluţiei de NaOH printr-o reacţie ce implică Na^+. Primul caz este uşor abordabil deoarece NaCl este un standard primar adecvat. Al doilea caz este mai dificil deoarece există relativ puţine reacţii cantitative convenabile ce implică Na^+.

Standardele primare sînt necesare pentru toate tipurile de reacţii cantitative utilizate în analiză. Astfel, o listă de standarde primare trebuie să includă agenţi oxidanţi, agenţi reducători, compuşi bazici şi acizi, săruri neutre şi săruri care furnizează cationi şi anioni specifici etc. Fiecare capitol va include o discuţie asupra standardelor primare necesare pentru calibrarea unei metode particulare descrisă în capitolul respectiv.

În literatura de specialitate se constată o preocupare continuă pentru îmbunătăţirea sau dezvoltarea de noi standarde analitice. Ceea ce era considerat „pur" cu puţini ani în urmă, poate să nu mai fie acceptat ca „pur" de către standardele actuale.

Astfel, Biroul Naţional de Standarde S.U.A. (Comitetul pentru chimie analitică) din Division of Chemistry and Chemical Technology (Secţia de chimie şi tehnologie chimică), National Academy of Sciences — National

Research Council (Academia Națională de Științe — Consiliul Național pentru cercetări), a format în 1968 un subcomitet pentru materiale de referință. Acest subcomitet reprezentînd domeniul chimiei analitice, precum și alte organizații recunoscute vor continua să evalueze statutul materialelor de referință.

Standarde clinice și pentru mediul înconjurător. Odată cu dezvoltarea sa, chimia analitică a fost utilizată pentru a analiza cu un grad mare de precizie, unele probe din ce în ce mai complexe, inclusiv a celor conținînd substanțe sub formă de urme. Două discipline care au profitat din plin de pe urma acestei dezvoltări sînt chimia clinică și a mediului ambiant. Pentru a putea răspunde acestor solicitări a fost necesară o dezvoltare paralelă a standardelor clinice și a celor pentru mediul ambiant.

În 1962, Comitetul pentru Standarde al Colegiului Patologilor Americani (the Standards Comittee of the College of American Pathologists) a procedat la verificarea posibilităților de analiză a unor laboratoare clinice, trimițîndu-le două probe de ser, fiecare dintre ele conținînd o concentrație cunoscută de colesterol. Au fost primite peste 1 000 de răspunsuri, rezultatele fiind prezentate în fig. 3-1. Împrăștierea mare în jurul „valorii adevărate", incluzînd erori mari, de ordinul 35—50%, este rezultatul mai multor surse de eroare, dintre care o cauză majoră o constituie diferența de calitate a colesterolului pe care fiecare laborator îl utilizează drept etalon pentru a calibra metoda sa de analiză. Alte evaluări similare ale laboratoarelor clinice, ca și ale laboratoarelor de încercări privind mediul înconjurător, au evidențiat necesitatea precizării unor standarde adecvate.

Dezvoltarea procedeelor de efectuare a analizelor din aceste două domenii a inclus progrese în automatizarea proceselor analitice și în controlul cu ajutorul computerului. Astfel de procedee cer standardizare continuă și precisă pentru a preveni obținerea unor date false.

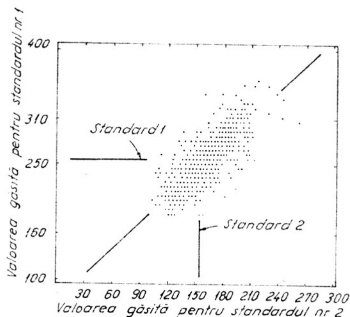


Fig. 3-1. Verificarea efectuată în 1962 privind determinarea colesterolului în laboratoarele clinice. Pentru fiecare testare rezultatele unui standard au fost reprezentate grafic în funcție de rezultatele celui de al doilea standard. Standardul nr. 1 a avut valoarea de 259 mg colosterol/100 ml, iar standardul nr. 2 de 152 mg/100 ml.

Biroul Național de Standarde (the NBS) a avut un rol conducător în dezvoltarea standardelor de referință adecvate pentru laboratoarele clinice și pentru mediul ambiant.

Alte standarde se află în diferite stadii de elaborare, ca, de exemplu standarde de mercur în apă, plumb în benzină, diferite conducte permeabile la gaze care eliberează un debit constant de gaz, sub formă de urme, standarde privind sedimentele din rîuri, hidrocarburi în aer, clorură de vinil în aer, elemente sub formă de urme în scoicile comestibile, în spanac, în cereale și în drojdie de bere, elemente sub formă de urme în aliaje ce se topesc la temperaturi ridicate, în sticlă și în apă precum și în multe alte sisteme de poluanți legate de industrie.

3.5. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt proprietățile ce caracterizează o reacție stoechiometrică; o reacție nestoechiometrică?
2. Ce este o curbă de calibrare (etalonare)?
3. Explicați de ce metodele instrumentale nestoechiometrice trebuie să fie etalonate.
4. Explicați diferența dintre molaritate și formularitate.
5. Ce este formula-gram; echivalentul-gram?
6. Sugerați unde pot fi folositoare molaritatea și fracția molară, ca exprimări ale concentrației.
7. Explicați diferența între procentaje în masă și procentaje în volum.
8. Dovediți că $pH+pOH=14$.
9. Să se definească ppm. Unde este folositoare această unitate de concentrație?
10. De ce sînt necesare standardele?
11. Care este diferența între un standard primar și un standard secundar?
12. Enumerați proprietățile pe care trebuie să le posede un standard primar chimic.
13. Enumerați cîteva standarde fizice care sînt necesare unui chimist analist.
14. Care este diferența dintre punctul de echivalență și punctul final, într-un procedeu de titrare volumetrică?
15. Să se facă distincția între soluții standard primare și secundare.

3.6. PROBLEME

1. Să se calculeze formularitatea fiecăruia din soluțiile următoare:
   *a. 10,00 g de H_2SO_4 în 500 ml de soluție;
   b. 4,00 g de NaOH în 250 ml de soluție;
   *c. 6,00 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 1 000 ml de soluție;
   d. 1,50 g de NH_3 în 750 ml de soluție.
2. Să se calculeze volumul de apă care trebuie adăugat următoarelor soluții, pentru a obține formularitatea dorită. Se consideră că volumele sînt aditive.
   *a. 250 ml de 0,1511 *F* la 0,1000 *F*;
   *b. 500 ml de 0,2000 *F* la 0,1250 *F*;
   c. 100 ml de 1,000 *F* la 0,1500 *F*;
   d. 20 ml de $2,00\times10^{-3}$ *F* la $2,00\times10^{-4}$ *F*;
3. Să se calculeze, pentru fiecare substanță, masa necesară pentru a prepara următoarele soluții:
   *a. 500 ml de NaOH 0,2500 *F*;
   *b. 1 000 ml de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,1000 *F*;
   c. 250 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,1250 *F*;
   d. 700 ml de I_2 0,2111 *F*.
4. Să se calculeze masa de substanță necesară pentru a prepara următoarele soluții:

---

* Pentru problemele marcate cu asterisc, răspunsurile sînt prezentate la sfîrșitul cărții.

*a. 500 ml de NH_4Cl în apă, 1% în greutate.
b. 1 000 ml de CH_3COONa în apă, 10% în greutate.
c. 250 ml de NaCl în apă, 5% în greutate.
d. 550 ml de etanol în apă, 10% în volum.
e. 1 000 ml de CH_3COOH în apă, 2% în volum.

5. Considerînd volumele aditive Q pentru un amestec format din 100 ml de $NaNO_3$ 0,100 F, 50 ml de NaOH 0,0100 F și 25,0 ml de KCl 0,0500 F. Să se răspundă la următoarele:
*a. Să se calculeze mmoli de Na^+;
*b. Să se calculeze concentrația formulară de Na^+;
c. Să se calculeze mg de Na^+;
d. Să se calculeze concentrația formulară de Cl^-;
e. Să se calculeze molii de Cl^-;
f. Să se calculeze masa (g) de K^+.

6. Să se calculeze formularitatea pentru fiecare din următoarele:
*a. 37% HCl, masă specifică 1,18;
b. 70% $HClO_4$, masă specifică 1,67;
c. 96% H_2SO_4, masă specifică 1,84.

7*. Să se calculeze volumul fiecăruia din acizii din problema nr. 6, necesar pentru a prepara 500 ml de soluție acidă 0,1000 F.

8. Să se calculeze concentrația ionului de metal în g/ml, pentru următoarele soluții:
*a. 1,00 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 1 000 ml de soluție;
*b. 20,00 ml de NaCl 0,1250 F;
c. 100,0 ml de soluție de NaCl 10 ppm;
d. 2,00 g $Ni(NO_3)2 \cdot 6H_2O$ în 500 ml de soluție.

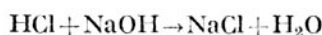
9*. Dacă fiecare din soluțiile de la problema 8 au fost diluate la exact 2,000 litri, să se calculeze noile concentrații, în ppm.

10. Să se calculeze volumul de apă necesar pentru a prepara următoarele soluții:
*a. 100 ml de H_2SO_4 0,20 F din H_2SO_4 6,0 F;
b. 1 litru de HCl 0,10 F din HCl 37%, ce are o densitate de 1,18 g/ml;
c. 500 ml de NaOH 0,10 F din NaOH 6,0 F;
*d. 250 ml de $ZnCl_2$ 0,010 F din $ZnCl_2$ 0,25 F;
e. 500 ml de NaOH 0,10 F din NaOH 0,55 F.

11*. Să se calculeze mmolii din fiecare substanță pentru soluțiile prezentate în problema nr. 1.

12*. Să se calculeze masa (g) din fiecare substanță din soluțiile prezentate în problema nr. 10.

13. Se amestecă 50 ml de NaOH 0,0100 F, 40 ml de $NaNO_3$ 0,00500 F și 40 ml de HCl 0,0100 F. Considerînd că are loc reacția:



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

și că volumele sînt aditive să se calculeze:
a) mmoli de Na^+;
b) mmoli de Cl^-;
c) mmoli de NO_3^-;
d) mg de NO_3^-;
e) formularitatea pentru NO_3^-;
f) mmoli de OH^-.

4.
TRATAREA STATISTICĂ A DATELOR ANALITICE

4.1. INTRODUCERE

Pentru efectuarea unei analize se presupune operarea printr-un anumit procedeu experimental, executat în anumite condiții experimentale privind aparatura și sticlăria de laborator. Se examinează posibilitățile intervenției erorilor, cărora trebuie să li se acorde o atenție deosebită, modul de funcționare a aparaturii utilizate și performanțele pe care le oferă.

După obținerea rezultatului final, întrebarea la care trebuie să se răspundă este dacă acesta este acceptabil și mai ales sigur. Orice măsurătoare fizică este susceptibilă de un anumit grad de incertitudine. Modificarea procedeului și utilizarea altei aparaturi pentru efectuarea măsurătorilor pot mări gradul de incertitudine.

Obținerea unui rezultat acceptabil și sigur implică includerea următorilor factori subiectivi:

1. La utilizarea instrumentelor de măsură, ultima cifră a măsurătorii se estimează prin cea mai mică diviziune a aparatului de măsură folosit.
2. În mod obișnuit, se execută un număr de măsurători și se ia o medie. Adesea, unele date sînt excluse fiind considerate ca nesigure.
3. Experimentările de diverse tipuri, au grade de incertitudine diferite. La calcularea valorii finale, se efectuează o medie a valorilor separate, acordîndu-se o importanță mai mare celor considerate mai precise.
4. Deși există reguli pentru efectuarea măsurătorilor și pentru calcularea rezultatelor, ele sînt subiective deoarece se bazează pe presupuneri arbitrare și sînt influențate de opinii personale.

În acest capitol sînt descrise pe scurt principalele tipuri de erori întîlnite în analiza cantitativă.

Sînt prezente, în continuare, procedee matematice pentru estimarea și raportarea mărimii acestor erori.

4.2. DEFINIȚII

Exactitatea este un criteriu de măsură a abaterii valorii măsurate de la valoarea adevărată. Aceasta presupune cunoașterea valorii exacte sau adevărate, ceea ce nu este întotdeauna posibil, deoarece implică posedarea unui etalon studiat pentru comparație.

Precizia este un criteriu de măsurare a reproductibilității măsurătorii. Dacă diferența între măsurătorile repetate este mare, precizia este mică. O precizie bună nu înseamnă și că măsurătoarea este exactă deoarece este posibil să se facă mereu aceeași greșeală. Un analist experimentat are posibilitatea să discearnă aceste două aspecte și să corecteze.

Pentru oricare măsurătoare trebuie să se asigure o exactitate şi o precizie acceptabilă.

Incertitudinea este o expresie a extinderii unei erori, într-o măsurătoare şi se determină statistic sau prin propagarea erorilor estimate. O „valoare adevărată" a unei mărimi măsurate experimental nu este cunoscută niciodată. Valoarea raportată care este adeseori media unei serii de măsurători, este considerată „cea mai bună valoare". Raportînd această valoare „cea mai bună", este util să se estimeze erorile exprimate ca incertitudine prin semnul $\pm$. În acest fel se dau limitele în care se presupune că se află valoarea adevărată. De exemplu, se consideră o soluţie de HCl $0,1106 \pm 0,0007$ *M*. Soluţia nu conţine mai mult de 0,1113 şi nici mai puţin de 0,1099 moli pe HCl per litru. Valoarea cea mai bună este 0,1106 *M*, iar incertitudinea este $\pm 0,0007$ *M*. O expresie echivalentă este $0,1106\ M \pm 0,63\%$, deoarece 0,0007 reprezintă 0,63% din 0,1106. *Incertitudinea absolută* sau *eroarea absolută* este $\pm 0,0007$ *M*, iar *incertitudinea relativă* sau *eroarea relativă* este $\pm 0,63\%$ sau $\pm 0,0063$. Se obişnuieşte, de asemenea, să se exprime incertitudinea sau eroarea relativă sub formă de miimi.

Cifrele semnificative reprezintă numărul de cifre necesar pentru a exprima o măsurătoare, în conformitate cu precizia cu care este făcută.

Dacă cifrei respective i se atribuie un anumit grad de siguranţă, ea este o cifră semnificativă. Cifra „zero" poate fi o cifră semnificativă sau poate fi folosită pentru a localiza virgula zecimală.

În general, datele sînt prezentate într-un astfel de mod, încît numai ultima cifră este nesigură. De exemplu, un obiect cîntărit pe o balanţă obişnuită cu pîrghie triplă are o greutate de 3,45 g. Cu acest tip de balanţă nu este posibilă cîntărirea obiectului cu un grad mai mare de exactitate. Dacă reproductibilitatea balanţei este $\pm 0,02$ g, a doua cifră după virgulă este nesigură. Orice efort de a determina un număr în domeniul celei de a treia zecimale, cum ar fi 3,457 g, utilizînd pentru cîntărire această balanţă este numai pierdere de timp, deoarece depăşeşte reproductibilitatea balanţei. Aşadar, greutatea obiectului va fi în domeniul de la 3,43 la 3,47 g şi va fi înregistrată drept $3,45 \pm 0,02$ g. Dacă acelaşi obiect este cîntărit pe o balanţă analitică care are o precizie de $\pm 0,0002$ g, greutatea poate fi determinată ca 3,4557 g. În acest caz cifra 7 este nesigură, iar greutatea va fi înregistrată ca $3,4557 \pm 0,0002$ g.

Utilizarea cifrei zero, ca cifră semnificativă, poate fi ilustrată utilizînd un obiect diferit şi aceleaşi două balanţe ca şi în exemplul precedent. Folosind balanţa analitică s-a aflat că obiectul cîntăreşte 4,52 g şi, din întîmplare, pe balanţa analitică s-a aflat o greutate de 4,5200 g.

Dacă aceste numere s-ar înregistra în miligrame, în primul caz numărul ar fi 4 520 mg, în timp ce în al doilea caz ar fi 4 520,0 mg. La prima vedere s-ar părea că nu este mare diferenţă între aceste două numere. Totuşi, deşi numerele sînt exprimate în miligrame, cifra 2 rămîne nesigură pentru cîntărirea pe balanţa cu pîrghie triplă, în timp ce ultimul zero este cifra nesigură pentru cîntărirea pe balanţa analitică. Luînd în considerare precizia balanţelor greutăţile pot fi scrise $4\,520 \pm 20$ mg şi $4\,520,0 \pm 0,2$ mg. În primul caz, zeroul este utilizat pentru a localiza virgula zecimală.

Pentru a evita orice confuzie, acest număr poate fi scris $4,52 \times 10^3$ mg. Nu ar fi corect să se scrie 45,20,0 mg sub forma $4,52 \times 10^3$, deoarece în acest caz, acest număr format din cinci cifre semnificative este redus la numai trei cifre.

Utilizarea puterilor lui 10 pentru transcrierea numerelor este foarte folositoare pentru identificarea numerelor semnificative. Totuși, deoarece există încă posibilitatea unei ambiguități în utilizarea zerourilor, este foarte important să se cunoască exactitatea pe care o oferă diferitele aparate utilizate pentru măsurători, precum și posibilitățile reacției, dacă este implicată o etapă de natură chimică.

Utilizarea cifrelor semnificative în măsurători impune o apreciere atentă. În multe cazuri, aplicarea arbitrară a unor reguli rigide poate conduce, adeseori, la utilizarea necorespunzătoare a cifrelor. Ca principiu călăuzitor, în cazul operațiunilor de înmulțire și împărțire numărul de cifre semnificative în rezultatul final este determinat de acel număr care are cel mai mic număr de cifre semnificative. În operațiunile de adunare și scădere, numărul de cifre semnificative este determinat de localizarea virgulei zecimale precum și de o informare clară asupra faptului dacă zerourile sînt semnificative sau sînt prezente numai pentru a indica localizarea virgulei zecimale.

Exemplul următor ilustrează cifrele semnificative, atunci cînd se utilizează un calculator cu 8 cifre pentru a executa operațiunile matematice.

Exemplul 4.1. Să se calculeze următoarele operațiuni, iar rezultatul final să se dea în cifre semnificative.

A	B	C	D
14,6 ×		14,1 +	
3,12	14,106 : 4,204	1,2	14,050 −
45,552	= 3,3553758	112,14	0,121
		127,44	13,929
R. 45,6	R. 3,355	R. 127,4	R. 13,929

O *eroare* este prin definiție (1) *diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată* sau (2) *incertitudinea estimată în executarea experienței*, exprimată în termeni de mărimi statistice. Deși termenul „eroare" este utilizat pentru a descrie diferența între două valori măsurate, din punct de vedere tehnic este incorect. Această diferență trebuie să fie numită *discrepanță*. Erorile sînt desemnate ca fiind erori întîmplătoare, erori sistematice și erori nepermise.

Erorile întîmplătoare sînt întîlnite cînd o măsurătoare este repetată și valorile rezultate nu corespund în mod exact. Motivele pentru care apar nepotriviri între măsurători individuale trebuie să fie aceleași pentru care apar nepotriviri între acestea și valoarea adevărată. Erorile întîmplătoare sînt experimentale sau accidentale și includ erori de judecată și erori rezultate din condițiile experimentale, sau din aplicarea unui procedeu impropriu pentru măsurare.

Erorile sistematice apar în cazul în care toate valorile individuale au o eroare de aceeași mărime. Ele se datoresc procedeului aplicat sau sînt rezultatul erorilor de calibrare a instrumentului, al erorilor personale cauzate de obiceiuri, al condițiilor experimentale care se pot schimba, față de acelea din timpul calibrării și al erorilor datorate imperfecțiunilor tehnicii folosite.

Erorile întîmplătoare și sistematice sînt prezente în foarte multe experimentări. Cîteodată ambele pot proveni din aceeași sursă. Dacă la un anumit procedeu experimental intervin numai mici erori întîmplătoare, acesta poate fi considerat precis; dacă erorile sistematice sînt mici, procedeul se consideră exact.

Uneori, se utilizează termenii de erori determinate sau nedeterminate. Primele sînt erori ce pot fi evaluate, într-un mod logic, printr-un procedeu

teoretic sau experimental. Acestea sînt erorile întîmplătoare. Ultimele nu pot fi evaluate în mod logic. Acestea sînt erori sistematice.

Erorile nepermise sînt erorile ce pot fi evitate, rezultînd din citiri greșite, la aparate sau la balanțe, din lipsa condițiilor experimentale corespunzătoare sau din calcule incorecte.

Media este valoarea numerică obținută prin împărțirea sumei valorilor unei serii de măsurători identice, la numărul rezultatelor individuale din serie. Un alt termen avînd același înțeles este „media aritmetică".

Media, m, este calculată pornind de la suma măsurătorilor individuale

$$m = \frac{\Sigma M_m}{n} \tag{4.1}$$

unde M este măsurătoarea individuală și n este numărul total de măsurători.

Mediana este valoarea față de care toate celelalte sînt distribuite în mod egal. Jumătate din valori sînt mai mari, iar cealaltă jumătate sînt mai mici decît valoarea mediană. Media și mediana pot fi sau nu aceleași.

Exemplu de eroare absolută și relativă: se consideră două numere, 20,0 și 40,0, cu o incertitudine absolută de $\pm 0{,}1$. Domeniul valorilor acceptabile va fi de la 19,9 la 20,1 și respectiv, de la 39,9 la 40,1. Pe de altă parte, dacă incertitudinea relativă a acelorași numere este $\pm 0{,}1$ (sau de 10%), valorile acceptabile vor fi acum în domeniul de la 18,0 la 22,0 și de la 36,0 la 44,0. Reiese în mod clar că modul de exprimare al incertitudinii trebuie să fie specificat cu mare atenție.

Abaterea medie este media abaterilor de la media aritmetică, fără a ține seama de semn. Abaterea medie, $\overline{d}$, este calculată cu relația:

$$\overline{d} = \frac{\Sigma |M_n - m|}{n} \tag{4.2}$$

unde $|M_n - m|$ este valoarea absolută a abaterii numărului M_n față de media aritmetică.

De exemplu, se consideră un obiect cîntărit de cinci ori, obținîndu-se valorile prezentate mai jos. În transcrierea valorii lui $\overline{d}$, cifra 2 este așezată sub linie, ceea ce indică că nu este o cifră semnificativă.

Greutatea (g)	Abaterea ($\lvert M_n - m \rvert$)
0,1010	0,0006
0,1020	0,0004
0,1005	0,0011
0,1030	0,0014
0,1015	0,0001
$\sum M_n = 0{,}5080$	$\sum \lvert M_n - m \rvert = 0{,}0036$
$m = 0{,}1016$	$\overline{d} = 0{,}0007_2$

*Abaterea standard**, s, poate fi obținută din abaterile de la media aritmetică cu ajutorul ecuației

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \sum (M_n - m)^2\right]^{1/2} \tag{4.3}$$

* Abaterea standard, σ, într-o formă statistică mai precisă este dată de către ecuația:

$$\sigma = \left[\frac{1}{n} \sum (M_n - m)^2\right]^{1/2}$$

Această ecuație implică necesitatea executării unui număr mare de determinări. Deoarece în practică, se execută un număr relativ mic de măsurători, se utilizează abaterea standard exprimată prin s.

Abaterea standard este preferată abaterii medii deoarece este interpretabilă în mod statistic.

Calculul abaterii standard se poate ilustra luînd în considerare seria de date prezentate anterior.

Greutatea (g)	Abaterea	$(M_n - m)^2$
0,1010	0,0006	$3{,}6 \times 10^{-7}$
0,1020	0,0004	$1{,}6 \times 10^{-7}$
0,1005	0,0011	$12{,}1 \times 10^{-7}$
0,1030	0,0014	$19{,}6 \times 10^{-7}$
0,1015	0,0001	$0{,}1 \times 10^{-7}$
	$\sum \lvert M_n - m \rvert = 0{,}0036$	$37{,}0 \times 10^{-7}$
	$\bar{d} = 0{,}0007_2$	$s = \left(\frac{3{,}70 \times 10^{-6}}{4}\right)^{1/2} = 0{,}0009_6$

4.3. ELIMINAREA DATELOR

În mod normal, se poate presupune că, cu cît este mai mare numărul de măsurători pentru o probă dată, cu atît crește certitudinea că media acestor numere corespunde rezultatului adevărat. Prin urmare, este de dorit să se efectueze cît mai multe măsurători. Totuși, există o limită practică, dată fie de metoda de măsurare, fie de cantitatea de probă oferită pentru analiză. Se pune problema care dintre măsurătorile efectuate trebuie să fie acceptate și care trebuie să fie respinse. Alegerea acestora depinde de gradul de exactitate cerut în cazul analizei respective.

Abaterea medie. După ce se obține o abatere medie pentru o serie de măsurători, datele se testează după cum urmează. Dacă o măsurătoare deviază de la medie mai mult decît $4\bar{d}$, poate fi exclusă din media originală. Acest test se utilizează numai atunci cînd numărul măsurătorilor este mai mare de trei.

Abaterea standard. Dacă mai multe măsurători sînt luate pe o singură probă, rezultatele se vor apropia de o curbă de distribuție normală (vezi fig. 4-1*) în care frecvența de răspîndire a măsurătorilor este funcție de valoarea măsurătorii. Conform curbei de distribuție o măsurătoare se înscrie în domeniul $\pm 1\sigma$ față de medie, cu o probabilitate de 68,26% în domeniul $\pm 2\sigma$, cu o probabilitate de 95,46%; și în domeniul $\pm 3\sigma$, cu o probabilitate de 99,7%.

În mod normal, cînd se utilizează abaterea standard drept criteriu pentru respingerea unei măsurători, se folosește 3σ. Dacă valoarea unei măsurători oarecare cade în afara acestui domeniu, aceasta poate fi respinsă.

Testele de respingere $4\bar{d}$ și $3s$ sînt dependente de numărul total de măsurători. Dacă sînt disponibile suficiente date, se poate arăta că cele două teste de respingere sînt egale.

Testul Q. Acest test, pentru respingerea unei măsurători, poate fi făcut pe un număr de 3 pînă la 10 măsurători. Testul *Q* poate fi aplicat la orice nivel de certitudine; în mod obișnuit este utilizat nivelul de certitudine de 90%. Aceasta înseamnă că, dacă în urma testului se indică respingerea unei

* Vezi nota din subsolul paginii precedente.

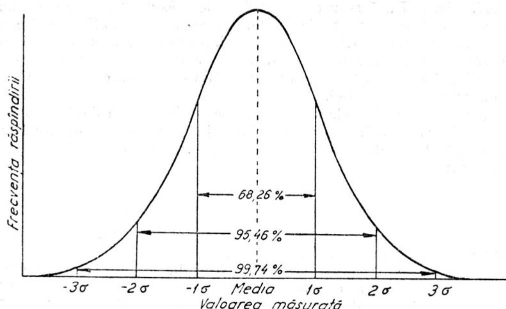


Fig. 4-1. Distribuția ideală a luării probelor.

măsurători, aceasta poate fi eliminată cu o certitudine de 90%. Pentru a aplica acest test, valorile măsurătorilor se aranjează în ordine crescătoare, plasînd cele mai divergente valori în partea de sus sau de jos a tabelului. Se calculează domeniul $(M_n - M_1)$ și rapoartele Q, pentru valorile superioare și inferioare:

$$Q_1 = \frac{M_2 - M_1}{M_n - M_1} \tag{4.4}$$

$$Q_n = \frac{M_n - M_{n-1}}{M_n - M_1} \tag{4.5}$$

Deoarece valorile care pot fi eliminate sînt fie M_1 fie M_n, testul Q se aplică acestor două valori. Rapoartele Q_1 și Q_2 se obțin prin împărțirea valorilor vecine din domeniu, la diferența dintre M_n și M_1.

Aceste valori sînt, apoi, comparate cu valorile lui Q din tabelul 4.1. Dacă Q_1 sau Q_2 sînt mai mari decît valoarea dată în tabel, măsurătoarea poate fi respinsă, cu o anumită limită de certitudine. De exemplu, dacă Q_1 are o valoare de 0,60 și numărul măsurătorilor, n, este 7, valoarea poate fi eliminată, cu o limită de certitudine de 90%.

Tabelul 4.1. **Valorile testului Q pentru eliminarea datelor, cu o limită de certitudine de 90%**

Numărul observațiilor	$Q_{90\%}$
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0 41

Distribuția, t. Dacă s-au efectuat destule măsurători ale unei anumite mărimi, se va obține o distribuție similară cu cea arătată în fig. 4.1. Deoarece, în majoritatea determinărilor, nu este posibilă executarea unui mare număr de măsurători, rezultatul provine din media calculată, care poate fi diferită de media distribuției. Distribuția t prevede limitele în care o medie va corespunde cu media distribuției.

Pentru a evalua limitele de certitudine se determină deviația standard a măsurătorilor și se obține o valoare a lui t din tabelul 4.2, la un nivel de probabilitate dat. Limitele pentru un anumit nivel de certitudine sînt apoi calculate prin:

$$\text{media} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \qquad (4.6)$$

unde t se obține din tabelele t, s este deviația standard și n este numărul de măsurători efectuate pe o probă anumită.

De exemplu, se presupune că pentru o probă anumită sînt făcute șase măsurători, care dau o medie de 9,46% cu o deviație standard de 0,17%, media va fi între limitele de 9,46%±0,14%, cu o certitudine de 90%, dacă s-ar face un mare număr de măsurători.

Exemplul 4.2. Datele următoare reprezintă rezultatele unei serii de determinări ale conținutului de fier, executate din aceeași probă. Să se evalueze, în mod statistic, care din aceste date trebuie să fie eliminate.

(a) Se calculează derivația medie și derivația standard.

	% Fe	$(\lvert M_n - m \rvert)$	$\lvert M_n - m \rvert^2$
	14,28	0,30	0,090
	14,20	0,22	0,048
	13,99	0,01	0,0001
	13,18	0,80	0,64
	13,92	0,06	0,0036
	14,30	0,32	0,102
Media	13,98	$\bar{d}=0,285$	$s=0,420$

Dacă nu se elimină nici una din date, răspunsul este:

% Fe = 13,98 ± o deviație medie de 0,285

% Fe = 13,98 ± o deviație standard de 0,420

(b) Se aplică deviația medie și deviația standard. În practică nu este necesar să se aplice amîndouă deoarece, dacă sînt puse la dispoziție suficiente

Tabelul 4.2. **Valorile lui t pentru diferite nivele de probabilitate**

Numărul de măsurători	Nivel de certitudine			
	80%	90%	95%	99%
3	1,89	2,92	4,30	9,92
4	1,64	2,35	3,18	5,84
5	1,53	2,13	2,78	4,60
6	1,48	2,02	2,57	4,03
7	1,44	1,94	2,45	3,71
8	1,42	1,90	2,36	3,50
9	1,40	1,86	2,31	3,36
10	1,38	1,83	2,26	3,25

măsurători, ambele vor da acelaşi rezultat. Fiecare calcul este dat aici, în mod deosebit ca o ilustrare a procedeului.

(1) *Deviația medie*

Deviația medie $\pm 0,285$ a fost calculată luînd în considerare toate datele. Dacă cea mai nesatisfăcătoare măsurătoare 13,18% este exclusă, se obțin o nouă medie şi o nouă deviație medie

$$\text{media} = 14,14\% \qquad \bar{d} = 0,14_6$$

şi

$$4 \times \bar{d} = 4 \times 0,15 = 0,60$$

Limitele de acceptare devin acum: % Fe $= 14,14 \pm 0,60$ %.

În mod evident, valoarea 13,18% nu este între aceste limite şi poate fi exclusă. Acest procedeu este repetat pentru următoarea valoare nesatisfăcătoare, 13,92% şi se calculează o nouă deviație medie $\bar{d}$. În acest caz, se va găsi că valoarea 13,92% se află între limitele rezultatului şi măsurătoarea este reținută.

(2) *Deviația standard*

Deviația standard $\pm 0,420$ a fost calculată luînd în considerare toate datele. Dacă cea mai nesatisfăcătoare măsurătoare, 13,18% este exclusă, noua medie şi deviația standard sînt:

$$\text{media} = 14,19\% \qquad s = 0,17_3$$

şi

$$3 \times s = 3 \times 0,17 = 0,51$$

Limitele de acceptare devin acum: % Fe $= 14,14 \pm 0,51$ %.

Se poate uşor observa că valoarea 13,18% nu se află între aceste limite şi poate fi exclusă. Acest procedeu este repetat pentru următoarea valoare nesatisfăcătoare, 13,92%, şi se calculează o nouă deviație standard s. În acest caz se va găsi că valoarea 13,92% se află între limitele rezultatului şi măsurătoarea este reținută.

(c) *Testul Q*

13,18%
13,92%
13,99%
14,20%
14,28%
14,30% Domeniul $(M_6 - M_1) = (14,30 - 13,18) = 1,12$.

Conform ecuațiilor (4.4) şi (4.5)

$$Q_1 = \frac{M_2 - M_1}{M_6 - M_1} = \frac{13,92 - 13,18}{1,12} = 0,66$$

$$Q_2 = \frac{M_6 - M_4}{M_6 - M_1} = \frac{14,30 - 14,28}{1,12} = 0,01_8$$

Pentru o limită de certitudine de 90%, $Q_{0,90} = 0,56$ (tabelul 4.1). Prima valoare nu se află în această limită (0,66>0,56), deci valoarea 13,18 este eliminată. Repetînd calculul se va arăta că toate datele rămase sînt acceptabile şi media aritmetică va fi raportată drept:

$$\% \text{ Fe} = 14,14$$

(d) *Distribuția t*

Conform ecuației (4.6) și unui nivel de probabilitate de 95% (vezi tabelul 4.2), limita de certitudine este:

$$\text{media} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}; \qquad 13{,}98 \pm \frac{2{,}57 \times 0{,}173}{\sqrt{6}}$$

$$\% \text{ Fe} = 13{,}98 \pm 0{,}420$$

Valoarea 13,18% este în afara acestui domeniu și atunci această valoare trebuie să fie eliminată.

Exemplul 4.2 ilustrează procedeele statistice de bază pentru eliminarea datelor. Modul în care va fi prezentat rezultatul final va depinde de procedeul de verificare statistică utilizat. Cel mai adesea se folosesc deviația medie ($4\bar{d}$) sau deviația standard ($3s$).

În consecință, în exemplul 4.2, conținutul de % Fe este prezentat drept 14,14% Fe cu o deviație medie de ±0,60 sau drept 14,14% Fe, cu o deviație standard de ±0,051. La începutul lucrului în laboratorul analitic, operatorul este pus în situația de a lua decizii cu un set mic de măsurători, de exemplu trei sau patru determinări pe o singură probă. Pentru eliminarea datelor, primul pas este acela de a considera posibilitatea erorilor sistematice și nepermise. În mod clar, datele ce conțin al doilea tip de erori trebuie să fie eliminate. Datele rămase (3 sau mai multe) pot fi evaluate prin testele de deviație medie sau standard, ori prin testul Q. Totuși, trebuie reținut faptul că aplicarea testelor statistice, care sînt bazate pe un set mare de date, la seturi mici de date (<5) poate să inducă în eroare. În multe cazuri, cu seturi mici de date, este de preferat să se ajungă la incertitudine prin evaluarea erorilor procedeului în cadrul măsurătorilor.

Această tehnică poartă numele de propagarea erorilor.

4.4. PROPAGAREA ERORILOR

Tehnica propagării erorilor este aceea prin care incertitudinile estimate în mărimile măsurate (variabile independente) sînt combinate pentru a da o incertitudine a unei mărimi calculate (variabilă dependentă). Această estimare a incertitudinii poate fi comparată cu deviația medie, pentru a găsi dacă toate sursele ce contribuie în mod semnificativ la incertitudinea totală sînt acceptate sau nu.

Dacă se efectuează puține experimente, sau unul singur, incertitudinea estimată prin propagarea erorilor poate fi utilizată ca un înlocuitor pentru deviația medie. Mai întîi trebuie să se determine incertitudinea pentru fiecare valoare măsurată, cum ar fi pentru fiecare greutate, volum, lungime etc. În tabelul 4.3 se prezintă incertitudinile tipice care intervin datorită aparaturii uzuale dintr-un laborator analitic. În al doilea rînd, incertitudinile sînt combinate în conformitate cu următoarele două reguli:

1. Dacă valorile măsurate se însumează sau se scad pentru a obține rezultatul, *incertitudinile absolute* se însumează pentru a da *incertitudinea absolută* a acestui rezultat. Dacă valorile măsurate sînt a și b și incertitudinile lor sînt $\pm\Delta a$ și $\pm\Delta b$, atunci

$$a + b = c, \qquad \Delta c = \pm(\Delta a + \Delta b)$$

$$a - b = c, \qquad \Delta c = \pm(\Delta a + \Delta b)$$

Tabelul 4.3. **Valorile erorilor tipice provenite din utilizarea instrumentelor uzuale de laborator**

Balanță		2×10^{-4} g
Pipete	1 ml	0,006 ml
	2 ml	0,006 ml
	5 ml	0,01 ml
	10 ml	0,02 ml
	25 ml	0,03 ml
	50 ml	0,05 ml
Baloane sau alte vase cotate	10 ml	0,02 ml
	25 ml	0,03 ml
	50 ml	0,05 ml
	100 ml	0,08 ml
	200 ml	0,01 ml
	500 ml	0,15 ml
	1 000 ml	0,30 ml
Citiri pe biurete		0,05 ml
Hîrtie milimetrică		1/2 diviziune

Exemplul 4.3. Măsurînd volumul cu o biuretă, volumul obținut este dat de diferența dintre nivelul inițial și nivelul final din biuretă:

$$V = V_{\text{final}} - V_{\text{inițial}}$$

V_{final} și $V_{\text{inițial}}$ vor avea incertitudini de $\pm0{,}02$ ml deoarece biureta este marcată numai în diviziune de 0,1 ml. Aceasta impune să se estimeze cel mai apropiat 0,01 ml. Deci:

$$\pm\Delta V = \pm(\Delta V_{\text{final}} + \Delta V_{\text{inițial}})$$
$$\Delta V = \pm(0{,}02 + 0{,}02) = \pm0{,}04 \text{ ml}$$

2. Dacă valorile măsurate sînt înmulțite sau împărțite pentru a obține rezultatul final, incertitudinile lor relative se adună pentru a da *incertitudinea relativă sau fracțională* a rezultatului final. Deci, dacă $a\times b = c$ sau $a/b = c$

$$\pm\frac{\Delta c}{c} = \pm\left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b}\right)$$

Prin urmare, incertitudinea absolută pentru c se obține prin înmulțirea incertitudinii sale relative cu valoarea lui c,

$$\pm\Delta c = \pm\frac{\Delta c}{c}\times c$$

Exemplul 4.4. La titrarea unei cantități de $10{,}00\pm0{,}04$ ml de HCl $0{,}1018\pm0{,}0002\ F$ au fost necesari $23{,}02\pm0{,}04$ ml de NaOH pentru neutralizare. Să se calculeze formularitatea soluției de NaOH și incertitudinea valorii sale. Toate volumele au fost măsurate cu biureta. (Incertitudinile volumelor au fost determinate în exemplul 4.3, în timp ce incertitudinea în F_{HCl} a fost dată de persoana care a făcut etalonarea.)

$$F_{NaOH} = \frac{\text{ml}_{HCl}\times F_{HCl}}{\text{ml}_{NaOH}}$$

$$F_{NaOH} = \frac{10{,}00 \text{ ml}\times 0{,}1018\ F}{23{,}02 \text{ ml}} = 0{,}04422\ F$$

Incertitudinea estimată total în F_{HCl} este

$$\pm\frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}} = \frac{\Delta\text{ml}_{HCl}}{\text{ml}_{HCl}} + \frac{\Delta F_{HCl}}{F_{HCl}} + \frac{\Delta\text{ml}_{NaOH}}{\text{ml}_{NaOH}}$$

$$\pm\frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}} = \frac{0{,}04 \text{ ml}}{10{,}00 \text{ ml}} + \frac{0{,}0002\ F}{0{,}1018\ F} + \frac{0{,}04 \text{ ml}}{23{,}02 \text{ ml}} = \pm0{,}0077$$

Incertitudinea absolută în F_{NaOH} este

$$\frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}}\times F_{NaOH} = \pm0{,}0077 \text{ ml}\times0{,}04422\ F = \pm0{,}00034\ F$$

Aşadar, formularitatea soluţiei de NaOH în patru cifre semnificative este

$$F_{NaOH}=0{,}0422\pm0{,}0003F$$

Trebuie notat faptul că incertitudinea în F_{HCl} a fost inclusă în propagarea erorilor, astfel $\pm0{,}0003$ este incertitudinea estimată total în F_{NaOH}.

Se presupune că au fost titrate probe succesive de NaOH şi s-au obţinut o medie şi o deviaţie medie. Această deviaţie medie este o măsură a *erorii întîmplătoare* a măsurătorilor. Deoarece de fiecare dată în calculul F_{NaOH} s-a utilizat aceeaşi valoare pentru F_{HCl}, incertitudinea în F_{HCl} nu intră în această eroare întîmplătoare.

Pentru că la estimarea *erorii întîmplătoare*, prin propagarea erorilor, incertitudinea în F_{HCl} nu este inclusă, *eroarea întîmplătoare fracţională sau incertitudinea* estimată pentru F_{NaOH}, este:

$$\pm\frac{\Delta F_{NaOH}}{F_{NaOH}}=\frac{\Delta ml_{HCl}}{ml_{HCl}}+\frac{\Delta ml_{NaOH}}{ml_{NaOH}}=\frac{0{,}04\ \text{ml}}{10{,}00\ \text{ml}}+\frac{0{,}04\ \text{ml}}{23{,}02\ \text{ml}}=\pm0{,}0057\ \text{ml.}$$

Incertitudinea întîmplătoare absolută este

$$\Delta F_{NaOH}=\frac{\Delta F}{F}\times F=\pm0{,}00025\ F$$

care este puţin mai mică decît incertitudinea estimată total de $\pm0{,}00034$. (În acest caz, desigur, ambele pot fi rotunjite la $\pm0{,}0003$, ceea ce arată că incertitudinea în F_{NaOH} calculată poate fi controlată prin incertitudinea în volume şi nu prin F_{HCl}).

Se presupune că s-au realizat cîteva titrări cu această soluţie de NaOH obţinîndu-se o formularitate medie şi din aceasta următoarea deviaţie medie: $0{,}0442\pm0{,}0002\ F$. Deviaţia medie şi incertitudinea estimate sînt aproximativ de aceeaşi mărime. Se poate trage concluzia că incertitudinile în volumele folosite în propagarea erorilor sînt estimate în mod corespunzător şi nu există alte surse semnificative de eroare. Dacă s-ar fi întîmplat ca deviaţia medie să fie $\pm0{,}0008$, se putea aprecia prezenţa unei surse adiţionale de eroare care ar fi trebuit căutată, sau s-ar putea presupune că erorile în volum au fost prea moderat evaluate.

4.5. ÎNTREBĂRI

1. Să se discute de ce este nevoie de evaluarea statistică a datelor experimentale.
2. Care este diferenţa dintre exactitate şi precizie?
3. Să se facă critica afirmaţiei: „O bună precizie înseamnă o bună exactitate".
4. Cînd poate fi utilizat un zero drept cifră semnificativă?
5. Să se descrie tipurile de eroare care se întîlnesc adeseori la cîntărirea unei probe; la executarea unui procedeu experimental.
6. Să se explice de ce etaloanele implică adeseori limitări la stabilirea incertitudinilor.
7. Care este diferenţa între medie şi mediană?
8. Care este diferenţa între deviaţia medie şi deviaţia standard?

4.6. PROBLEME

1. Să se exprime rezultatul pentru următoarele operaţiuni aritmetice, cu cifre semnificative adecvate. Se presupune că fiecare valoare are o incertitudine de ±1 pentru ultima cifră,

*a. $6,78+44,67=$

b. $56,9+4,89+22,67-14,1=$

c. $4,50\times 5,67\times 23,45=$

d. $77,9\times 0,00891+44,56=$

e. $(444,6-34,56)/0,776=$

f. $1,78\times 10^4-2,444\times 10^5=$

g. $(3,456\times 10^{-4})(2,4\times 10)^{-6}=$

h. $4,562\times 10^{-7}/6,7\times 10^{-3}=$

2*. O probă este cîntărită de 10 ori pe o balanță. Rezultatele sînt date mai jos:

Masa (g)			
3,6052	3,6053	3,6060	3,6051
3,6049	3,6052	3,6081	3,6021
3,6063	3,6047	3,6048	3,6098

Să se determine media aritmetică, mediana, deviația medie și deviația standard. Prin aplicarea testelor pentru eliminarea datelor, poate fi eliminată vreuna dintre cîntăriri?

3. Lățimea unei scînduri este măsurată în funcție de distanță:

Distanța (cm)	Grosimea (cm)
1	23,52
2	24,67
3	22,47
4	23,74
5	22,67
6	21,70
7	20,67
8	19,34
9	27,23
10	26,24
11	27,32
12	23,54

Să se determine lățimea medie a scîndurii, deviația medie și deviația standard.

4*. La o triplă determinare gravimetrică, precipitatele au fost de 0,3417 g; 0,3426 g și 0,3342 g. Să se calculeze media aritmetică și deviația medie și să se determine dacă vreuna din date poate fi eliminată.

5. Poate fi eliminată vreuna din următoarele date în cazul următoarelor determinări titrimetrice? Compoziția %: 22,64; 22,64% 23,01%.

6*. Trei determinări a cantității de glucoză în sînge au dus la următoarele rezultate: 67,1 mg/100 ml; 72,5 mg/100 ml și 94,4 mg/100 ml. Poate fi eliminată vreuna dintre măsurători?

7*. Pentru a transfera o parte de $0,208\pm 0,0008$ *F* HCl într-un pahar de laborator s-a utilizat o pipetă de 25 ml (vezi tabelul 4.3). Pentru neutralizarea acidului sînt necesare $41,51\pm$ $\pm 0,05$ ml de NaOH. Să se calculeze formularitatea soluției de NaOH și incertitudinea acestei valori.

8. Pentru a transfera o soluție de HCl într-un balon cotat de 250 ml s-a utilizat o pipetă de 50 ml (vezi tabelul 4.3). După diluarea pînă la volumul vasului s-au luat 25 ml de HCl cu pipeta și s-a transferat într-un pahar de laborator. Pentru neutralizare a fost nevoie de $21,12\pm$ $\pm 0,04$ ml de soluție NaOH $0,1050\pm 0,002$ *F*. Să se calculeze formularitatea pentru HCl și incertitudinea acestei valori.

* Pentru problemele marcate cu asterisc, răspunsurile sînt prezentate la sfîrșitul cărții.

5.
OPERAŢII PRELIMINARE ÎN ANALIZA CANTITATIVĂ

5.1. INTRODUCERE

Toate procedeele de analiză cantitativă includ cîteva operaţiuni de laborator comune. Acestea sînt: luarea probelor, uscarea, cîntărirea şi dizolvarea. Dizolvarea este singura operaţiune care nu este întotdeauna necesară, deoarece există unele metode instrumentale prin care măsurarea se face direct pe probă.

Orice analist experimentat execută aceste operaţiuni acordîndu-le o atenţie deosebită, deoarece este ştiut că o pregătire adecvată pentru măsurare este la fel de importantă ca şi măsurarea în sine.

5.2. PRELEVAREA PROBELOR

O probă corespunzătoare trebuie să fie reprezentativă pentru toţi componenţii luîndu-se în considerare şi proporţiile în care aceste componente sînt incluse în materialul analizat. Dacă acest material este omogen, prelevarea probei nu constituie o problemă. Se poate lua o probă de mărime corespunzătoare pentru analiza de laborator, neavînd importanţă dacă aceasta este solidă, lichidă sau sub formă de gaz. Atunci cînd materialul supus analizei este eterogen se impun măsuri de precauţie speciale, pentru a obţine o probă reprezentativă. De exemplu, conţinutul de fier al unei bare de aliaj de fier, poate varia în limite largi pe lungimea barei, la suprafaţă sau în centru.

Dacă bara ar fi omogenă, nu ar conta ce secţiune sau parte din această bară s-ar selecţiona pentru probă, deoarece compoziţia ar fi uniformă. Greşelile făcute la prelevarea probelor conduc la pierderi importante de timp şi de efort, consumate pentru obţinerea unor determinări bune dar nefolositoare, deoarece corespund unor probe improprii.

O probă de mărime potrivită pentru laborator se poate alege întîmplător sau se poate selecţiona după un plan elaborat în mod statistic care, în mod teoretic, oferă fiecărui component din probă o şansă egală de a fi decelat şi analizat. Acestea sînt apoi combinate, amestecate şi se ia din nou o probă pînă cînd se obţine o probă de mărime adecvată pentru laborator. Detaliile acestui procedeu general vor diferi în funcţie de starea fizică a substanţei din care se prelevează proba.

Luarea probelor la întîmplare este pasibilă de erori. De aceea, această operaţiune trebuie făcută cu mare atenţie pentru a nu modifica compoziţia probei. Aşadar, sfărîmarea sau polizarea, etichetarea şi depozitarea probei sînt operaţiuni care impun multă grijă.

Pentru luarea probelor de gaze, lichide sau solide se utilizează procedee diferite. Amestecurile eterogene cum ar fi emulsii, pudre, suspensii sau aero-

soli, necesită operaţiuni conduse după un plan statistic. Procedeele simple şi directe sînt utilizate, în general în cazul probelor omogene.

Gaze. Există trei metode de bază pentru colectarea gazelor. Acestea sînt: prin expansiune într-un container ce poate fi ulterior evacuat, prin spălare şi prin înlocuire cu un lichid. În toate cazurile, trebuie să se cunoască volumele vaselor de colectare, temperatura şi/sau presiunea. În mod obişnuit, vasele de colectare sînt confecţionate din sticlă (se poate utiliza şi alt material inert) şi trebuie să fie prevăzute cu un orificiu de intrare şi unul de ieşire ce pot fi deschise şi închise, în mod convenabil.

Pentru a elimina contaminarea probelor se recomandă spălarea exterioară a containerului cu gazul din care se prelevează proba. Concepţia dispozitivului de prelevare a probei trebuie să permită ca acest procedeu să se execute cu uşurinţă.

Probe de aer. Aerul este un amestec complex de diferite gaze. Compoziţia sa reală este dependentă de mediul înconjurător şi de locul de unde se ia proba. În prezent, datorită poluării, multe eforturi sînt îndreptate pentru studiul şi pentru supravegherea calităţii aerului.

Presupunînd că se urmăreşte determinarea poluanţilor dizolvaţi sau în suspensie, pentru colectarea unei probe de aer sînt necesare următoarele:

1. Un dispozitiv de curgere utilizat pentru a măsura volumul probei de aer. Acest dispozitiv trebuie să fie calibrat cît mai exact, în acelaşi mod ca şi sticlăria de laborator volumetrică.

2. Colectorul pentru probă, trebuie să fie prevăzut cu un filtru sau o soluţie absorbantă, pentru a reţine diferiţi compuşi contaminanţi din aer. Eficienţa acestora trebuie să fie determinată în mod experimental, cu ajutorul etaloanelor, deoarece este de dorit să opereze cu 100% eficienţă.

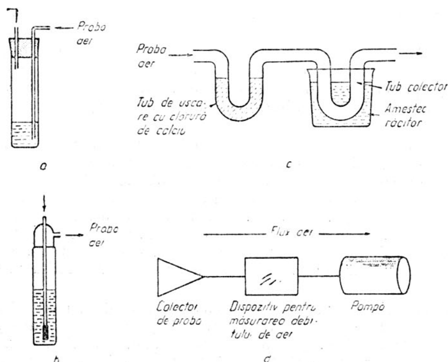


Fig. 5-1. Colectarea probelor de aer: (*a*) cu ajutorul unei soluţii de captare utilizînd un absorbant fritat; (*b*) şi (*c*), cu ajutorul unui captator cu răcire şi (*d*) cu ajutorul unui aranjament incluzînd absorbant, dispozitiv de măsurare a debitului şi pompă.

Luarea probelor din atmosferă este mult mai dificilă. Diferiţi factori cum ar fi vîntul, temperatura sau ploaia sînt variabile şi greu de controlat. Tipul metodei de prelevare a probelor depinde de proprietăţile chimice şi fizice ale substanţelor de determinat din atmosferă. În general, proba atmosferică este trecută printr-o serie de filtre fine sau printr-o soluţie de reţinere. În primul caz, recomandat pentru izolarea substanţelor sub formă de particule, se controlează acţiunea de filtrare prin porozitatea dispozitivului. În cel de al doilea caz, proba atmosferică este percolată printr-o coloană de soluţie, care reţine componenţii căutaţi în urma unei reacţii chimice. În figura 5.1 sînt ilustrate cîteva scheme pentru colectarea probelor.

Lichide. Luarea probelor din lichide pure sau omogene este directă şi, în mod uzual, se poate folosi orice dispozitiv care nu distruge puritatea sau omogenitatea.

Prelevarea probelor din amestecurile lichide eterogene ridică unele probleme mai dificile. Procedeul întrebuinţat se selecţionează în funcţie de amestecul supus analizei, dacă este o suspensie, o emulsie, o mixtură de faze lichide nemiscibile sau un lichid conţinînd reziduuri solide. Cînd amestecul lichid este instabil (de exemplu o emulsie), dacă conţine componenţi volatili, sau dacă conţine gaze dizolvate, intervin dificultăţi suplimentare.

În general, părţile alicote sînt prelevate la întîmplare de la diferite adîncimi şi din toate locurile din proba de lichid. Acestea pot fi analizate în mod separat sau pot fi combinate pentru a da o probă cu o compoziţie, în mod statistic, reprezentativă pentru proba originală.

Solide. Dacă solidul este omogen, orice porţiune poate fi selectată ca fiind reprezentativă. Pentru un solid eterogen, trebuie pregătit un plan care să permită prelevarea statistică a tuturor secţiunilor solidului. Luarea probelor se poate face manual sau în mod mecanic, cînd materialul de analizat are o masă mare.

Nu este întotdeauna posibil să se obţină, în mod statistic, o probă reprezentativă. De exemplu, este evident o sarcină dificilă să se determine compoziţia suprafeţei lunii. Pornind de la o cantitate limitată de roci şi praf de pe lună, luarea probelor s-a bazat parţial pe mărimea particulelor şi parţial pe starea lor fizică.

Mărimea particulei este un parametru important la prelevarea probelor dintr-o substanţă solidă, deoarece compoziţia particulelor de diferite mărimi poate varia. În general, transformarea unei probe mari într-o probă de mărime convenabilă pentru analiză cere mai întîi, reducerea probei la o mărime de particule uniformă şi în al doilea rînd, reducerea masei probei. O mărime de particule uniformă se obţine trecînd proba prin concasoare, pulverizatoare mori sau mojare. Poate fi utilizată, de asemenea şi sitarea. Oricare ar fi procedeul ales, este necesar să se asigure ca prin aceste operaţiuni să nu se contamineze proba.

Un obiectiv important urmărit la efectuarea analizei rocilor lunare sau a oricărui material de origine extraterestră îl constituie stabilirea prezenţei substanţelor organice. Un raport recent asupra analizei unui meteorit demonstrează necesitatea manipulării foarte îngrijite a probelor pentru a preveni unele contaminări de natură organică de pe pămînt. Acest fapt este ilustrat prin următorul exemplu.

În figura 5-2 se prezintă o schemă ce descrie procedeul de luare a probelor dintr-un meteorit (data căderii 8 februarie 1969; data colectării probelor:

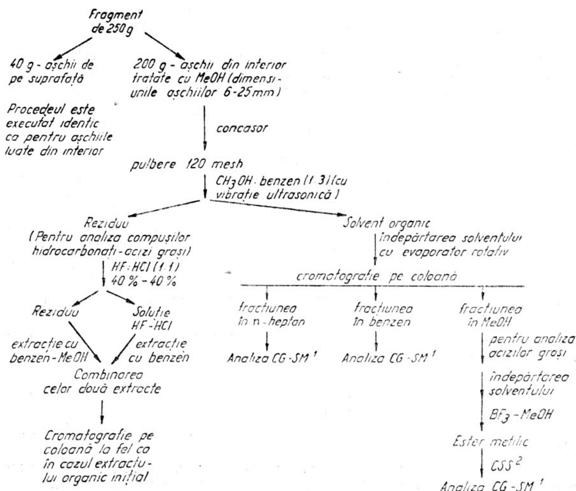


Fig. 5-2. Schemă pentru analiza unei probe de meteorit.

15 februarie 1969; datele analizelor: 1 și 10 martie 1969). Probele au fost fasonate sub formă de ou și cîntăreau aproximativ 2,5 kg.

S-a luat un fragment de 250 g și s-au utilizat pentru analiză porțiuni din suprafața și din interiorul său. Așchiile de la suprafață reprezentau o adîncime de aproximativ 6,35 mm (0,25 inch) și includeau toate crustele de topire precum și o spărtură de suprafață, proaspătă.

Toate operațiunile au fost executate într-o cameră curată prin care era trecut în mod continuu un curent de aer filtrat. Schema de operații descrie cîteva din detaliile acestui procedeu. Din aceste date s-a tras concluzia că materialul organic găsit în stratul de suprafață a acestui meteorit a fost de origine biologică și nu poate fi decît o contaminare terestră întîmplată în timpul scurtei perioade dinaintea colectării (de la 8 la 15 februarie). Atita timp cît proba a fost contaminată nu se poată trage vre-o concluzie sigură privind prezența originală a materiei organice în probă.

Luarea probelor din solide poate implica mase foarte mari, cum ar fi încărcătura unui tren cu cărbune sau mari cantități de obiecte mici, ca tabletele farmaceutice. De exemplu, în controlul de calitate al fabricării tabletelor farmaceutice, se alege la întîmplare un mare număr de tablete, care se cîn-

tăresc și apoi se mojarează obținîndu-se o pudră. Se ia pentru analiză o cantitate de pudră cîntărită și rezultatul se raportează la o tabletă.

Prelevarea probelor clinice. Probele clinice sînt constituite cel mai adesea din sînge, ser sau plasmă, lichid cerebrospinal, suc gastric, lichid ascitic din cavitatea abdominală, lichid pleural din cavitatea toracică, lichid sinovial de la încheieturi, secreții ale rănilor, urină și țesuturi. Fiecare dintre acestea prezintă problemele sale specifice în ceea ce privește colectarea și manipularea probei.

Trebuie remarcat faptul că, de obicei, în cadrul analizelor clinice, mai mult decît în analizele industriale sau în cele privind mediul înconjurător, nu cel ce execută analiza se ocupă și de colectarea probelor. Medicul, asistentul medical sau sora sînt cei ce obțin probele, iar analistul trebuie să se bazeze pe abilitatea lor privind colectarea și manipularea corectă a probelor. De exemplu, la colectarea de sînge sau de alte probe fiziologice persoana ce este responsabilă de colectare trebuie să fie la curent cu următoarele precauții:

1. Constrîngerea fluxului de lichid din care se colectează proba trebuie să fie minimă, deoarece o imobilizare prelungită poate modifica valorile chimice.

2. În majoritatea cazurilor probele nu trebuie să fie luate în timp ce sînt administrate soluții pe cale intravenoasă.

3. Seringile trebuie să fie riguros curate.

4. Containerul utilizat pentru transportul probei trebuie să fie de asemenea curățat cu scrupulozitate. Dacă au fost adăugați anticoagulanți, proba trebuie să fie amestecată foarte bine, iar analistul trebuie să fie informat despre acest lucru.

5. Cantitatea de probă colectată trebuie să fie suficientă pentru a permite analistului să execute determinarea respectivă. Diferitele teste necesită cantități diferite de probă și tehnicianul ce colectează proba trebuie să le cunoască în mod corespunzător.

6. Analistul nu are cunoștințe asupra dietei; asupra mediului înconjurător sau asupra altor factori, care au influență asupra pacientului. Proporția componenților determinați în majoritatea probelor clinice reprezintă o medie, iar factorii menționați anterior au un efect semnificativ asupra lor. Controlul acestor factori cade în responsabilitatea persoanei ce colectează proba.

7. Analistul trebuie să fie înștiințat de orice măsură luată pentru a conserva proba și în mod special dacă în probă sînt adăugate alte materiale.

Rezumat. Unele metode analitice permit ca măsurătorile să fie făcute fără a distruge sau schimba proba, în timp ce în cazul altora, trebuie consumată întreaga probă sau necesită numai urme din materialul probei. Este de asemenea posibil ca suprafața probei să fie analizată prin metode instrumentale. În acest caz, pot fi determinate variațiile întîmplătoare ale întregii suprafețe a probei.

În rezumat, nu este posibil să se descrie un set de metode generale pentru luarea probelor din toate substanțele, în toate condițiile. Totuși, în toate cazurile, scopul trebuie să fie prelevarea statistică a probelor și cooperarea dintre analist și persoana ce furnizează proba. În selectarea procedeelor de luare a probelor există la îndemînă, multe surse ce pot veni în ajutorul analistului. Acestea includ procedee generale, procedee clinice și procedee privind mediul ambiant (mai ales pentru apă și aer).

5.3. USCAREA

După obţinerea probei corespunzătoare, se hotărăşte dacă analiza se va executa pe probă ca atare, sau după ce aceasta a fost uscată. Majoritatea probelor conţin cantităţi variabile de apă, datorate fie faptului că proba este higroscopică, fie că apa este absorbită la suprafaţă. Pentru analiza apei de compoziţie dintr-o probă ca atare este necesar ca la manipularea probei să nu aibă loc introducerea sau pierderea de apă pentru a nu se obţine rezultate greşite. Analiza probelor uscate presupune îndepărtarea prealabilă a apei. Această operaţie se face, în mod uzual, prin încălzire într-o etuvă, într-un cuptor cu muflă, sau prin ardere la becuri, Bunsen sau Meeker. Tehnicile utilizate sînt arătate în capitolul privind procedeele de laborator.

Întrucît, pentru uscare, se foloseşte căldura, este posibil ca proba să se descompună sau să se piardă substanţele volatile. Ambele cazuri trebuie să fie luate în considerare la efectuarea unei analize corecte.

În mod frecvent, procedeele de uscare sînt efectuate astfel încît numai anumită cantitate de apă să fie îndepărtată. De exemplu, pentru a forma un hidrat stabil din punct de vedere stoechiometric, se procedează la o încălzire dirijată sub control. Continuarea încălzirii la o temperatură mai ridicată duce la îndepărtarea apei de hidratare rămasă, obţinîndu-se proba într-o stare de uscare absolută.

Manipularea probei uscate trebuie să fie rapidă, iar depozitarea sa trebuie făcută în absenţa apei. Înainte de cîntărire, proba încălzită trebuie să fie răcită, în mod obişnuit într-un exsicator, conţinînd un agent deshidratant.

5.4. CÎNTĂRIREA

Cîntărirea probei este descrisă în detaliu în capitolul privind procedeele de laborator. La efectuarea unei analize, această măsurare trebuie să fie cît se poate de exactă.

Probele sînt în mod obişnuit cîntărite de trei ori şi fiecare cîntărire este executată independent pe parcursul procedeului experimental. În general, proba cîntărită se dizolvă şi se transferă într-un balon cotat de volum cunoscut. Din această soluţie pot fi luate apoi fracţiuni (părţi alicote) pentru determinarea cantitativă în funcţie de concentraţia substanţei de analizat.

5.5. DIZOLVAREA

După cîntărirea probei, următoarea etapă este dizolvarea. Dacă proba este solubilă în apă, nu există probleme de dizolvare, deşi cîteodată proba poate să hidrolizeze lent în apă, formînd compuşi insolubili. Materialele organice sînt în mod obişnuit dizolvate în solvenţi organici sau în mixturi de solvenţi organici şi apă. Deşi solventul utilizat cel mai direct şi cu cea mai mare uşurinţă este apa, există o varietate de procedee chimice şi instrumentale care necesită un solvent de compoziţie anumită. În alte cazuri, nu mai este nevoie de etapa dizolvării. De exemplu, se poate utiliza în mod direct o probă solidă sau lichidă, în cazul unor procedee instrumentale în care proba este excitată printr-un arc sau scînteie şi este analizată energia radiantă rezultată.

Tabelul 5.1. **Ghid general pentru solubilitatea sărurilor anorganice**

Acetaţii sînt solubili, cu excepţia cîtorva, solubili parţial, ca de exemplu CH_3COOAg şi $Hg_2(CH_3COO)_2$.

Arseniaţii, boraţii şi carbonaţii sînt insolubili, cu excepţia celor de NH_4^+, Na^+ şi K^+.

Bicarbonaţii acestora trei, precum şi cei de Ba^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} şi Sr^{2+} sînt solubili.

Mulţi boraţi sînt solubili în soluţie de NH_4Cl şi toţi sînt solubili în acizi diluaţi fierbinţi.

Orice săruri ale acestor ioni cu metalele trivalente sau tetravalente sînt hidrolizate atît de complet încît pot fi considerate ca neexistente.

Fluorurile sînt insolubile, cu excepţia celor de Na^+, K^+, NH_4^+, Ag^+ şi Sn^{2+}. FeF_3 este puţin solubilă, dar, la fel ca şi alte metale, fierul formează un ion complex foarte solubil cu F^- în exces.

Oxalaţii sînt insolubili, cu excepţia celor de Na^+, K^+, NH_4^+ şi Fe^{3+}.

De asemenea, sînt solubili un număr de complecşi oxalaţi ai altor metale.

Cromaţii sînt insolubili, cu excepţia celor de Na^+, K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} şi Fe^{3+}.

Sulfurile sînt insolubile, cu excepţia Na_2S, K_2S şi $(NH_4)_2S$. Sulfuri puţin solubile sînt: BaS, SrS, CaS şi MgS.

Fosfaţii sînt insolubili, cu excepţia celor de NH_4^+, Na^+ şi K^+. Fosfaţii metalelor alcalino-pămîntoase sînt solubili în acid, dar insolubili în soluţii neutre sau alcaline.

Clorurile şi bromurile de Ag^+ şi Hg^+ şi iodurile de Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} şi Pb^{2+} sînt insolubile $PbCl_2$, $PbBr_2$ şi $HgBr_2$, sînt puţin solubile. Unele halogenuri bazice sînt insolubile, de exemplu SbOCl.

Tiocianaţii sînt solubili, cu excepţia celor de Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+} şi Hg^{2+}.

Sulfaţii sînt solubili cu excepţia $CaSO_4$, Hg_2SO_4, $PbSO_4$ şi $SrSO_4$. Ag_2SO_4 şi $CaSO_4$ sînt puţin solubili. Unii sulfaţi bazici sînt insolubili, de exemplu $(BiO)_2SO_4$.

Sulfiţii sînt, în general, similari cu carbonaţii. $MgSO_3$ este puţin solubil.

Nitraţii (azotaţii) sînt solubili, exceptînd unele săruri bazice ca de exemplu, $BiONO_3$. Nu există nitraţi pentru arsenic sau staniu (IV).

Nitriţii (azotiţii) sînt solubili, cu excepţia $AgNO_2$ care este puţin solubil.

Nitriţii sînt foarte instabili la oxidare sau reducere.

Solubilitatea sărurilor în apă este indicată sumar în tabelul 5.1.

Datorită dezvoltării tehnologiei moderne a rezultat un număr impresionant de diferite tipuri de probe aliaje şi amestecuri anorganice şi organice. Cu astfel de probe complexe, etapa de dizolvare nu mai poate fi urmărită în mod simplu, prin solubilitatea sărurilor. Dacă se cere să fie analizată partea organică a amestecului, trebuie utilizaţi solvenţi organici şi tehnici cunoscute în chimia organică. Pentru analizele anorganice, proba se dizolvă într-un acid sau prin topire cu un fondant.

Tratarea cu acizi. Cînd se utilizează acizi, pentru dizolvare, este necesar să se cunoască în primul rînd care sînt proprietăţile chimice ale probei, dacă este nevoie de acid neoxidant sau oxidant, dacă procedeul aplicat prezintă restricţii asupra tipului de anion în soluţie şi dacă este necesar să se elimine excesul de acid.

Pentru a răspunde acestor întrebări este nevoie de cunoaşterea reacţiilor chimice care pot avea loc. De exemplu, H_2SO_4 nu trebuie să fie utilizat pentru a dizolva probe conţinînd bariu, iar HCl nu trebuie să fie utilizat pentru a dizolva probe de argint metalic sau de săruri de argint. În alte cazuri, tratarea cu acid poate duce la descompunerea probei, care poate fi parţial volatilizată. De exemplu, tratarea acidă a probelor de carbonaţi sau de sulfuri poate avea ca rezultat pierderea de CO_2 sau H_2S, dacă nu se iau măsuri pentru captarea gazelor. Dacă analiza nu are ca scop determinarea conţinutului de carbonaţi sau sulfuri din probă, atunci nu este nici o problemă.

Alteori, nu se pot utiliza acizi deoarece aceasta poate duce la pasivizarea probei prin formarea de straturi de compuşi caracterizaţi prin inerţia chimică.

Este dificil să se descrie condiţiile pentru dizolvarea probelor anorganice cu acizi, atîta timp cît nu toate probele sînt metale pure, oxizi metalici sau aliaje. De exemplu, un aliaj rezistent la temperatură înaltă poate conţine 13 metale diferite, incluzînd elemente ca: Nb, Ta, W, Zr şi pămînturi rare. Cîteodată se foloseşte un anumit procedeu pentru a dizolva o parte a probei şi altul pentru a dizolva reziduul.

Selecţionarea anumitor acizi pentru a fi utilizaţi la dizolvare se realizează în funcţie de proprietăţile lor chimice dacă sînt neoxidanţi sau oxidanţi. Acizii neoxidanţi sînt HCl, H_2SO_4 diluat şi $HClO_4$ diluat, în timp ce acizii oxidanţi sînt HNO_3, H_2SO_4 fierbinte concentrat şi $HClO_4$ fierbinte concentrat.

Dizolvarea metalelor prin intermediul acizilor neoxidanţi se bazează pe un proces de înlocuire a hidrogenului. Aşadar, pentru a anticipa solubilitatea, poate fi utilizată orice schemă referitoare la capacitatea metalelor de a înlocui hidrogenul. Tabelul potenţialelor de reducere standard (vezi anexa IV şi Capitolul 10) reprezintă o astfel de schemă şi metalele aflate în serie sub hidrogen, vor fi dizolvate într-un acid neoxidant. Există şi excepţii, datorate în special prezenţei unor condiţii pasive prin formarea de filme de oxizi sau de săruri insolubile.

Prin urmare, HCl va dizolva metalele aflate deasupra hidrogenului, sărurile acizilor slabi şi mulţi oxizi. De asemenea, H_2SO_4 diluat şi $HClO_4$ diluat se folosesc tot pentru dizolvarea metalelor aflate deasupra hidrogenului, diferenţa fiind solubilitatea sărurilor ce se formează. H_2SO_4 fierbinte şi concentrat va dizolva adeseori metalele aflate sub hidrogen. Cu toate acestea, trebuie luată în considerare problema solubilităţii sărurilor sub formă de sulfaţi. Acidul azotic va dizolva metalele aflate sub şi deasupra hidrogenului, deoarece puterea sa de oxidare variază în funcţie de concentraţie. În general, metalul este oxidat pînă la starea sa maximă de oxidare. Principalele limitări ale acestei scheme apar în cazul unor metale (Al şi Cr) care devin pasive, sau a altora ca Sn, Sb şi W, care formează oxizi insolubili. Sărurile sub formă de sulfuri şi sărurile anionilor oxidabili se dizolvă de asemenea în HNO_3. Cele mai puternice condiţii de oxidare se obţin la utilizarea $HClO_4$ fierbinte şi concentrat, care dizolvă toate metalele obişnuite.

Adeseori, se obţin avantaje prin utilizarea unor combinaţii de acizi. Cel mai familiar amestec este apa regală (1 : 3 HNO_3—HCl) în care HNO_3 este un oxidant, iar HCl are proprietăţi de complexare şi furnizează aciditate puternică. Solubilitatea multor ioni metalici este menţinută numai în prezenţa agenţilor de complexare. De fapt, aceasta reprezintă o tehnică folosită pentru solubilizarea unor săruri ionice, insolubile în alte condiţii. Cîteodată, adăugarea de brom sau de perhidrol în acizii minerali, face să crească acţiunea lor de dizolvare. Un avantaj suplimentar al acestor combinaţii este dat de accelerarea oxidării (şi distrugerea) materialelor organice din probă.

Acidul fluorhidric are o comportare mai particulară deoarece, deşi este un acid slab şi neoxidant, este totuşi folosit pentru dizolvarea unor anumite probe. Probele de silicaţi, în care nu se analizează conţinutul de silice, sînt rapid descompuse cu ajutorul HF, silicea fiind volatilizată sub formă de SiF_4. Acidul fluorhidric are o acţiune de agent complexant superioară acidului clorhidric prin anionul de complexare, F^-. În unele cazuri, este foarte dificil să se descompună complexul format, ceea ce implică inducerea unor dificultăţi în continuarea etapelor de analiză. Deoarece manipularea HF este peri-

culoasă, pentru că poate provoca răni foarte serioase la contactul cu pielea, se recomandă utilizarea NaF într-o soluție de HCl.

Acidul percloric, cînd este fierbinte și concentrat, este un puternic oxidant. Dacă o soluție diluată este fiartă și apa este evaporată încet, puterea sa de oxidare crește în mod gradat, atingînd un maximum la 72% acid, cînd distilă un amestec azeotrop. Alte avantaje ale acidului percloric sînt: duce la formarea de săruri foarte solubile (perclorați), acționează ca un agent de deshidratare, acidul fierbinte și concentrat oxidează rapid materialele organice. Amestecul de HNO_3-HClO_4 are o acțiune de dizolvare mult mai energică dar necesită o manipulare foarte atentă deoarece poate produce explozii puternice. Este indicat ca mai întîi să se adauge acidul azotic și să se încălzească, să se răcească și apoi să se adauge amestecul HNO_3-HClO_4. În acest mod, acidul azotic, oxidînd componenții cei mai reactivi, are rol de moderator.

Mineralele și rocile, cum ar fi silicați, sulfuri, fosfați, carbonați, sulfați și oxizi și mineralele foarte refractare necesită adeseori un tratament special. Dacă se dorește și analiza anionului, dificultățile cresc, deoarece folosirea acizilor mai des utilizați poate duce la pierderi prin volatilizare sau la alterarea probelor.

Tratarea cu fondanți. Cel de al doilea procedeu de dizolvare constă în topirea cu ajutorul unui fondant. Acest mod de dezagregare este mai eficace decît tratarea cu acizi, pentru două motive. Mai întîi, deoarece trecerea materialului într-o formă solubilă, se desfășoară într-un mediu de sare topită, iar temperatura necesară pentru a crea condițiile cerute (300 pînă la 1 000°C) este mult mai mare decît cea utilizată în cazul tratării cu acizi. În al doilea rînd, în contact cu proba există o concentrație mai mare de reactiv. Dezagregarea pe cale uscată se poate realiza, ca și în cazul precedent, în condiții oxidante sau neoxidante, cu avantajele care decurg din crearea unor medii corespunzătoare. Totuși, procedeul implică și unele dificultăți deoarece sînt necesare vase speciale care să fie rezistente la condițiile de temperatură și de reacție. Cîteva dintre cele mai obișnuite materiale pentru confecționarea creuzetelor sînt: Pt, Ag, Ni, Au și Fe. Înainte de a alege un creuzet adecvat, trebuie să se cunoască reactivitatea mediului. După terminarea topirii și după răcire, proba în stare solidă este în mod obișnuit dizolvată în apă sau în acid diluat. Soluția astfel obținută, are un conținut foarte ridicat în săruri, care trebuie luat în considerare în următoarele etape de analiză chimică sau instrumentală. Printre alte dificultăți posibile se mai pot menționa: impurificarea probelor cu substanțe introduse odată cu fondantul, volatilizarea unor componenți la temperaturi înalte și eventuale pierderi prin stropire, dacă topirea nu este condusă cu grijă.

În tabelul 5.2 sînt indicați fondanții obișnuiți, în funcție de proprietățile lor, oxidante sau neoxidante, precum și unele aplicații. Clasificarea fondanților se mai poate face de asemenea, în funcție de aciditatea sau bazicitatea lor. Astfel, carbonații, hidroxizii și peroxizii furnizează condiții bazice, pe cînd oxidul de bor și pirosulfații condiții acide.

Descompunerea substanțelor organice. Descompunerea substanțelor organice se poate realiza în mai multe feluri. Metoda aleasă va depinde de obiectivul analizei, respectiv dacă se urmărește determinarea substanței organice sau numai îndepărtarea ei.

Prin procedeul menționat, în care se utilizează amestecul $HClO_4-HNO_3$ se distrug complet substanțele organice. Alți cîțiva agenți chimici avînd

Tabelul 5.2. **Fondanţi uzuali**

Fondantul	Materialul creuzetului	Aplicaţii
		Neoxidanţi
Na_2CO_3	Pt	Silicaţi, fosfaţi, sulfaţi
NaOH	Au, Ni, Ag	Silicaţi, carburi de siliciu
KOH	Au, Ni, Ag	Silicaţi, carburi de siliciu
B_2O_3	Pt	Silicaţi, oxizi
$CaCO_3-NH_4Cl$	Ni	Silicaţi (cunoscută ca metoda J. Lawrence Smith pentru analiza metalelor alcaline)
		Oxidanţi
Na_2CO_3 amestecat cu KNO_3, $KClO_3$ sau Na_2O_2	Pt, Ni	Condiţii de oxidare obişnuite pentru probele uşor oxidabile cum sînt: Sb, S, Cr, Fe
Na_2O_2	Fe, Ni (nu Pt)	Sulfuri, aliaje şi metale insolubile în acizi, cum sînt: ferocromul, ferowolframul, Ni, Mo, W şi aliaje de Pt
$K_2S_2O_7$	Pt, porţelan	Oxizi insolubili şi probe conţinînd oxizi, minereu de fier şi fosfaţi de Zr, Hf şi Th

aceeaşi acţiune sînt: sodiul metalic în amoniac lichid, acidul azotic fumans şi aşa numitul procedeu cu formare de cenuşă uscată. Ultima metodă se execută, în mod obişnuit, prin încălzirea probei la roşu, într-un creuzet sau vas deschis, în prezenţa aerului sau oxigenului, pînă cînd toate materialele organice sînt arse. Metoda necesită un anumit control pentru a preveni pierderea unor porţiuni din probă, prin stropire sau volatilizare.

5.6. ÎNTREBĂRI

1. Să se explice de ce materialele eterogene necesită un procedeu statistic pentru luarea probelor, în timp ce pentru materialele omogene nu este nevoie.
2. Să se sugereze un procedeu adecvat pentru obţinerea unei probe reprezentative dintr-o suspensie de MgO în apă.
3. Ce tip de probleme sînt întîlnite în cazul obţinerii unor probe reprezentative de gaze? de lichide? de aerosoli? de suspensii?
4. În mediul ambiant, plumbul se găseşte dispersat sub formă de particule. Ce fel de procedeu trebuie să fie utilizat pentru a obţine o probă atmosferică reprezentativă pentru determinarea plumbului?
5. De ce pompa nu trebuie să fie plasată în faţa colectorului probei, la colectarea probelor de aer cu ajutorul dispozitivului din fig. 5-1.
6. De ce este nevoie să se regleze foarte atent debitul în timpul colectării probelor de aer?
7. Dacă aerul conţine 1 ppm Pb per litru de aer, cîţi litri de aer trebuie să fie trecuţi printr-o soluţie de captare a plumbului, pentru a obţine 1 g de plumb?
8. Să se explice de ce se preferă reducerea unei probe eterogene solide la o mărime uniformă de particule.
9. Care este semnificaţia unei analize raportate pe baza probei primită ca atare?
10. Să se facă critica afirmaţiei „Uscarea reproductibilă este acelaşi lucru ca şi uscarea absolută".
11. Să se menţioneze cîteva dintre motivele pentru care chimistul analist are nevoie de agenţi deshidratanţi.
12. Să se propună un procedeu pentru dizolvarea fiecăreia din următoarele substanţe:

a. $Fe(NO_3)_3$	e. Silicat de sodiu	i. Sînge uscat
b. Na_2CO_3	f. Minereu de fier	j. Lînă
c. $CaCO_3$	g. Zn	
d. $BaSO_4$	h. Alamă (Cu-Zn-Pb-Sn)	

6. REACŢIILE CHIMICE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

Pe parcursul dezvoltării chimiei analitice, în cadrul aplicaţiilor practice, unele metode de analiză au fost preferate altora. Mai multe din aceste metode sînt vechi şi sînt privite ca metode clasice. O caracteristică a majorităţii metodelor clasice este aceea că se bazează mai mult pe reacţii chimice decît pe proprietăţi fizice.

Înţelegerea reacţiilor chimice este fundamentală pentru a putea dezvolta şi aplica metodele moderne de analiză — chimice şi fizice — şi pentru a realiza măsurări sau separări. În consecinţă, în cele ce urmează se acordă o atenţie deosebită prezentării acestor reacţii. În cazul procedeelor instrumentale, trebuie să fie evidentă legătura dintre proprietăţile chimice şi fizice ale soluţiei incluzînd proba, răspunsul instrumental şi modul în care datele pot fi utilizate pentru analiză. Pentru uşurinţă, reacţiile chimice de interes analitic pot fi împărţite în patru categorii:

1. Reacţii acid-bază
2. Reacţii de precipitare; gravimetrie şi titrare
3. Reacţii de oxidare-reducere
4. Reacţii cu formarea de complecşi

6.1. CONDIŢIILE UNEI REACŢII CHIMICE

Pentru a fi utilizată în analiza chimică, o reacţie trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

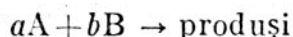
1. Reacţia trebuie să fie stoechiometrică pentru a exista o bază de calcul pentru determinarea cantităţilor de substanţe analizate.

2. Reacţia trebuie să aibă loc rapid. Această proprietate este importantă pentru a termina cît se poate de repede analiza, în special în anumite procedee, cum sînt cele de titrare, în care reacţia trebuie să fie totală după adăugarea fiecărei picături de titrant.

3. Reacţia trebuie să fie cantitativă. În general, aceasta înseamnă că, reacţia trebuie să fie completă în proporţie de cel puţin 99,9%.

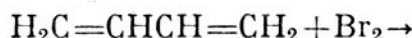
4. Este necesară o metodă convenabilă pentru a urmări dezvoltarea reacţiei sau de a preciza momentul cînd aceasta este completă.

În general, o reacţie poate fi reprezentată prin:

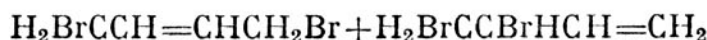


$$aA + bB \rightarrow \text{produşi}$$

Nu este necesar să se ştie ce produşi sînt implicaţi în reacţie, atîta timp cît coeficientul reacţiei a/b rămîne fix. De exemplu, prin bromarea 1, 3-butadienei rezultă:



$$H_2C{=}CHCH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$$



$$H_2BrCCH{=}CHCH_2Br + H_2BrCCBrHCH{=}CH_2$$

Din reacție apar doi produși diferiți de bromurare. Raportul dintre cantitățile celor doi compuși se poate schimba odată cu condițiile experimentale, dar coeficientul de 1 : 1 între 1, 3-butadienă și Br_2 rămîne constant. Așadar, poate fi determinată cantitatea de butadienă din probă.

O reacție care are loc cu un coeficient de reacție fix și reproductibil, dar cu formarea de compuși micști sau nestoechiometrici, nu este potrivită pentru analiză. Uneori, unele reacții empirice de acest tip sînt utilizate cu succes în analiza cantitativă, dar numai printr-un control atent al condițiilor experimentale. Din această cauză, sînt preferate reacțiile stoechiometrice.

În general, o reacție chimică este totală cînd are loc:

1. Formarea de molecule neionizate.
2. Formarea de precipitat .
3. Formarea de chelat.
4. Formarea de gaz.

6.2. CONCEPTUL DE ECHILIBRU

Se consideră o reacție dintre A și B, pentru a forma produșii C și D:

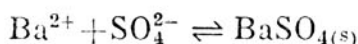


$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad (6.1)$$

Dacă reacția este totală, ea decurge într-o singură direcție, în final rezultînd C și D. Dacă sînt prezente toate cele patru substanțe A, B, C și D, se pot trage următoarele concluzii.

Este posibil să nu fi trecut destul timp pentru ca reacția să aibă loc în mod total sau, se poate ca numai cîte o fracțiune din A și B să fie capabilă de a reacționa. A doua concluzie, implică faptul că numai unele părți din A și B posedă potențial energetic pentru a reacționa. Unele proprietăți fizice, cum ar fi mărimea particulei și suprafața de contact, pot influența viteza cu care are loc reacția. În consecință, a doua concluzie posibilă este corelată de prima.

A treia posibilitate este ca C și D, produșii de reacție, să reacționeze la rîndul lor pentru a forma A și B inițiale. Se poate ușor verifica dacă reacțiile ionice au loc, într-adevăr, în ambele direcții. De exemplu, la reacția între cantitățile stoechiometrice de ioni de bariu și ioni de sulfat, pentru a forma un precipitat de sulfat de bariu, este posibil, după ce precipitarea este completă, să se detecteze, cu ajutorul unor instrumente sensibile, ioni de bariu și de sulfat. Dacă se introduce în apă numai sulfat de bariu solid, este de asemenea posibil ca în soluție să se detecteze ioni de bariu și de sulfat. Așadar, reacția trebuie să aibă loc în ambele direcții:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_{4(s)}$$

În mod similar, se pot verifica și alte reacții. Reacția sulfatului de bariu în apă este o reacție de ionizare: ionii solvatați (ionii în soluție) rezultă dintr-un precipitat considerat insolubil.

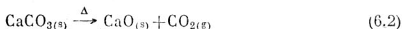
Reacțiile care se desfășoară în ambele direcții nu se opresc după un anumit interval de timp, sau la o anumită concentrație, deși se atinge un moment în care aparent nu se mai schimbă concentrația. Faptul că reacția în ambele sensuri este o reacție continuă, se poate verifica prin următoarea experiență: se prepară o soluție saturată de $BaSO_4$, ceea ce înseamnă că ionii de bariu și de sulfat sînt în concentrații maxime și se află în contact cu sul-

fatul de bariu precipitat. Dacă în sistem se adaugă sulfat de bariu solid, conţinînd Ba şi S (sau O) radioactiv, în soluţie se vor afla ioni radioactivi de bariu sau de sulfat, numai dacă se dizolvă o cantitate din sarea respectivă. Totuşi, deoarece soluţia este deja saturată, sarea nu s-ar putea dizolva decît în cazul cînd au loc reacţii în ambele sensuri. Experienţa a arătat că cu timpul, în soluţie se găsesc ioni de bariu şi de sulfat marcaţi. Deci, pe măsură ce are loc procesul de dizolvare, are loc de asemenea, în mod simultan şi procesul de precipitare.

Cînd procesele, în ambele sensuri, au loc în mod continuu, nu există nici o schimbare în concentraţia reactanţilor şi a produşilor de reacţie.

Aceasta înseamnă că viteza de formare pentru C şi D este echivalentă cu viteza de formare pentru A şi B.

La descrierea procesului de echilibru menţionat s-a presupus că nu are loc nici o pierdere dintre participanţii în reacţie. Un sistem de acest tip este într-o stare de echilibru dinamic. Dacă unul dintre produşii de reacţie este înlăturat în mod continuu, se constată că o cantitate mai mare de reactanţi vor reacţiona pentru a reface echilibrul. Deci, tendinţa reacţiei este de a atinge întotdeauna concentraţia de echilibru. Acesta este un exemplu de aplicare a *principiului lui Le Chatelier conform căruia, la aplicarea unei constrîngeri (stres) asupra unui sistem în echilibru, poziţia de echilibru tinde să se deplaseze într-o direcţie care să diminueze efectele acţiunii exterioare.* Dacă din reacţie, unul dintre participanţi se pierde, echilibrul nu mai are loc. De exemplu, reacţia de descompunere a $CaCO_3$ într-un vas deschis nu se află în echilibru dinamic deoarece rezultă CO_2 sub formă de gaz care se degajă făcînd imposibilă reacţia în sens opus.



$$CaCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad (6.2)$$

Cunoaşterea echilibrului dinamic al reacţiilor chimice este foarte importantă în chimia analitică deoarece fundamentează toate principiile teoretice ale metodelor de analiză.

6.3. VITEZA DE REACŢIE

Momentul de echilibru nu este atins, în acelaşi timp, de toate reacţiile. Unele reacţii sînt instantanee, în timp ce altele sînt foarte lente. Studiul vitezelor cu care au loc aceste reacţii se numeşte *cinetică.* Dacă este implicată o reacţie chimică, viteza este numită viteză de reacţie.

Pentru reacţia

$$A \rightarrow X \qquad (6.3)$$

viteza de reacţie este definită prin schimbarea concentraţiei produsului X sau a reactantului A, în funcţie de timpul *t*.

În mod matematic, aceasta se exprimă astfel:



$$\text{Viteza de reacţie} = \frac{\Delta X}{\Delta t} = -\frac{\Delta A}{\Delta t} \qquad (6.4)$$

unde semnul minus arată că A este compusul care se transformă.

Deci, se poate trage concluzia că reacţia este dependentă de concentraţie, iar viteza de reacţie descreşte pe măsură ce se reduce concentraţia. Prin

urmare, viteza de reacţie se exprimă prin cantitatea de material format sau epuizat, pe unitatea de timp.

Pentru toate reacţiile, viteza de reacţie este egală cu produsul între constanta vitezei de reacţie k şi concentraţiile reactanţilor (sau produşilor) ridicate la puteri de numere întregi şi mici.

Pentru reacţia



$$m_1\mathrm{A}+m_2\mathrm{B} \rightarrow m_3\mathrm{C} \qquad (6.5)$$

expresia vitezei de reacţie este:

$$\text{Viteza de reacţie}=k[\mathrm{A}]^{n_1}\cdot[\mathrm{B}]^{n_2} \qquad (6.6)$$

Suma numerelor întregi (n_1+n_2) defineşte ordinul reacţiei. În cinetica elementară de reacţie, ordinul poate fi zero, unu, doi etc. Ordinul reacţiei indică dependenţa vitezei de reacţie de componenţii individuali din reacţie. Dacă $n_1=1$ şi $n_2=2$, viteza de reacţie va avea faţă de A o dependenţă de ordinul întîi, iar faţă de B o dependenţă de ordinul doi. Ordinul total al reacţiei va fi trei. Ordinul de reacţie care poate fi determinat numai pe cale experimentală nu este sinonim cu molecularitatea. Molecularitatea reprezintă stoechiometria reactanţilor ce intră într-o reacţie şi este reprezentată prin m_1, m_2 şi m_3 din relaţia (6.5).

Constanta vitezei de reacţie nu variază în funcţie de concentraţie, dar este dependentă de solvent, temperatură şi prezenţa catalizatorilor. Unităţile sale de măsură sînt determinate de suma numerelor întregi şi sînt exprimate în concentraţie (moli/litru) pe unitatea de timp (secundă, minut etc.).

Se pot trage concluzii asupra modului în care au loc şi se desfăşoară reacţiile efectuîndu-se investigaţii cinetice detaliate. Astfel, se pot descrie, în mod cantitativ: transferul de protoni în reacţiile acid-bază, transferul de electroni în reacţiile de oxidare-reducere, coordinarea şi formarea legăturilor în reacţiile complexometrice.

6.4. CONSTANTA DE ECHILIBRU

Cînd o reacţie, reprezentată prin ecuaţia generală



$$\mathrm{A}+\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C}+\mathrm{D} \qquad (6.7)$$

atinge echilibrul, concentraţiile lui A, B, C şi D rămîn constante. Această stare de echilibru poate fi reprezentată, în mod matematic, prin relaţia:

$$K=\frac{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} \qquad (6.8)$$

unde K este constanta de echilibru.

Concentraţiile din această expresie sînt concentraţiile la echilibru ale participanţilor A, B, C şi D. Acestea nu trebuie să fie confundate cu concentraţiile iniţiale, sau cu concentraţiile în orice alt moment, înainte de a fi atins echilibrul.

Relaţia 6.8 stabilită, în mod arbitrar, prin aplicarea legii acţiunii maselor este deosebit de utilă, deoarece prin mărimea lui K este posibil să se prevadă dacă o reacţie favorizează produşii sau reactanţii. Cu cît este mai mare constanta de echilibru, cu atît mai mult, reacţia se va desfăşura în sensul formării produşilor.

Trebuie subliniat faptul că mărimea constantei de echilibru nu este determinată de viteza de reacţie sau invers. Există multe reacţii cu echilibru net deplasat spre formarea produşilor de reacţie, dar care au viteze neglijabile. În mod similar, există reacţii foarte rapide, dar care au constante de echilibru foarte mici. De exemplu, H_2 şi O_2 pot fi amestecate la temperatura camerei fără să se poată pune în evidenţă vreo reacţie, deşi constanta de echilibru este favorabilă. Dacă însă, se adaugă catalizator sub formă de pulbere de Ag, Au sau Pt, reacţia va avea loc cu o viteză de reacţie controlabilă chiar la temperatura camerei.

Pentru reacţia generală:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (6.9)$$

expresia de echilibru este:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (6.10)$$

Dacă una din concentraţii este schimbată, în mod spontan celelalte se modifică, astfel încît se obţine aceeaşi valoare a constantei K.

Valoarea constantei de echilibru este independentă de concentraţie şi dependentă de temperatură şi presiune. Utilizînd principiul lui Le Chatelier, este posibil să se prevadă, în mod calitativ, cum afectează, aceşti factori experimentali, reacţiile chimice şi poziţia de echilibru.

Temperatura. Ridicînd temperatura, va creşte energia termică disponibilă în cadrul sistemului. Dacă reacţia implică o pierdere de căldură (reacţia exotermă), la ridicarea temperaturii, echilibrul îşi va schimba direcţia înspre reactanţi şi valoarea numerică a constantei de echilibru va fi mai mică. Dacă reacţia consumă căldură (reacţie endotermă), o creştere de temperatură va conduce la o schimbare a echilibrului înspre produşii de reacţie şi la o creştere a valorii constantei de echilibru. În afară de influenţa exercitată asupra constantei de echilibru, temperatura va afecta de asemenea viteza de reacţie.

Presiunea. Modificarea presiunii are un efect semnificativ asupra echilibrului în cazul reacţiilor în care sînt implicaţi reactanţi sau produşi gazoşi. Dacă întreaga reacţie, incluzînd reactanţi şi produşi, are loc în soluţie, nu se va înregistra vreo modificare sensibilă a echilibrului, chiar dacă se aplică o variaţie mare de presiune. Prin urmare, sub aspect practic, constanta de echilibru este independentă faţă de presiune.

Reacţia:



$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} \qquad (6.11)$$

este influenţată de presiune, deoarece, după cum se observă, volumul necesar reactanţilor este de 1,5 ori mai mare decît cel al produşilor de reacţie. Conform principiului lui Le Chatelier, o micşorare a presiunii determină modificarea poziţiei de echilibru în direcţia care duce la creşterea volumului sistemului. Aşadar, pentru reacţia (6.11) o scădere de presiune duce la reducerea constantei sale de echilibru. Dacă numărul volumelor de reactanţi este egal cu numărul volumelor de produşi, nu se va observa nici un efect semnificativ asupra sistemului în echilibru.

Concentraţia. Dacă după atingerea echilibrului între hidrogen, oxigen şi apa în stare gazoasă [vezi reacţia (6.11)] se adaugă sau se scoate oricare dintre aceşti componenţi, echilibrul va fi deranjat, dar se va restabili modi-

ficîndu-se conform principiului Le Chatelier. Pentru a ilustra aceasta, se presupune că în amestecul aflat în echilibru se adaugă hidrogen sub formă de gaz. În acest caz, mărindu-se concentrația unuia dintre reactanți, reacția își va schimba direcția înspre formarea produșilor. Dacă se adaugă apă, echilibrul se deplasează înspre reactanți, în timp ce dacă se scoate apă, deplasarea se produce în sens invers. Dacă nu există nici o schimbare de presiune sau de temperatură, poziția de echilibru se definește prin aceeași constantă de echilibru. Așadar, la presiune și temperatură constantă, pentru o reacție dată există un număr infinit de combinații ale concentrațiilor reactanților și produșilor, care ating aceeași constantă de echilibru.

Catalizatori. Catalizatorii nu au nici un efect asupra valorii constantei de echilibru. Cu toate acestea, ei pot modifica viteza cu care este atins echilibrul, influențînd vitezele de reacție în ambele sensuri ale reacției. Din punctul de vedere al chimistului analist, acest fapt este foarte important, deoarece multe reacții, care în mod normal se desfășoară încet, pot fi accelerate prin utilizarea catalizatorilor. Astfel, prin creșterea vitezei de reacție, o reacție inițial lentă, poate să devină suficient de rapidă pentru a fi aplicabilă în analiză.

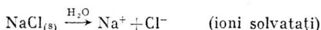
6.5. APLICAȚII ALE CONCEPTULUI DE ECHILIBRU

Pentru a înțelege diferitele tipuri de reacții care prezintă interes pentru chimistul analist, este necesar să se ia în considerare teoria echilibrului. În multe cazuri, este posibil să fie prevăzute din punct de vedere calitativ condițiile experimentale favorabile echilibrului. Dacă este nevoie de o prezentare cantitativă, pentru a descrie sistemul trebuie să se utilizeze în calcule constantele de echilibru. În consecință, chimistul analist este la fel de interesat de măsurarea constantelor de echilibru prin metodele existente, ca și de elaborarea unor noi procedee pentru măsurarea acestor constante. În cele ce urmează, sînt prezentate pe scurt constantele corespunzătoare diferitelor tipuri de reacții, precum și probleme ce utilizează calcule bazate pe aceste relații.

Ionizarea. Cînd sînt dizolvați în apă, electroliții puternici se prezintă sub formă ionizată, spre deosebire de neelectroliți care nu ionizează.

Electroliții slabi au un comportament intermediar. Mai jos se dau cîteva exemple tipice.

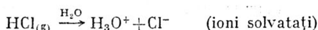
Electroliți puternici



$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^- \quad \text{(ioni solvatați)}$$

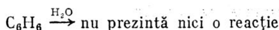


$$NaOH_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^- \quad \text{(ioni solvatați)}$$

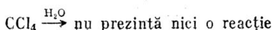


$$HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H_3O^+ + Cl^- \quad \text{(ioni solvatați)}$$

Neelectroliți



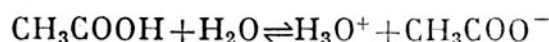
$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2O} \text{nu prezintă nici o reacție}$$



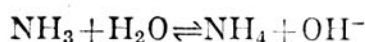
$$CCl_4 \xrightarrow{H_2O} \text{nu prezintă nici o reacție}$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Reacțiile care implică electroliți slabi sînt reacții de echilibru tipice. Constantele de echilibru pot fi exprimate astfel:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (6.12)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (6.13)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} \quad (6.14)$$

Toate aceste constante se numesc „constante de ionizare" sau „de disociere" și se exprimă cu simbolul K_a, dacă electrolitul slab este acid și cu simbolul K_b dacă electrolitul slab este bază. Mărimea lui K_a (sau K_b) este o măsură a puterii electrolitului ca acid (sau bază). Cu cît K_a sau K_b este mai mare, cu atît este mai mare puterea sa acidă sau bazică. În cazul sărurilor solubile care se comportă ca electroliți slabi, simbolul pentru constanta de ionizare este K. Aproape toate sărurile sînt electroliți puternici.

Conceptul de echilibru nu se aplică în mod uzual în cazul electroliților puternici sau al neelectroliților. În primul caz, cantitatea de substanță nedisociată este neglijabilă, deci K tinde către infinit. În cazul neelectroliților, cantitatea de substanță ionizată tinde către zero, deci și K tinde către zero.

În relațiile de echilibru, concentrația apei în soluții apoase diluate poate fi socotită constantă, deoarece apa este solvent. În consecință, expresia (6.12) devine:

$$K_{apa} = [H_3^+O][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \quad (25°C) \quad (6.15)$$

unde K_{apa} este produsul ionic al apei dat de produsul între două constante K și $[H_2O]^2$. O situație similară există și pentru reacția (6.14), care se poate scrie în mod corect astfel:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (6.16)$$

unde $[H_2O]$ este inclusă în constantă. Constantele de ionizare cum ar fi K_a, K_b și K_{apa} sînt deosebit de importante pentru fundamentarea stărilor de echilibru acid-bază.

Reacții de oxidare-reducere. Reacțiile care se bazează pe modificarea stărilor de oxidare pot fi de, asemenea, reprezentate prin constante de echilibru. De exemplu, în anumite condiții Ce^{4+} va reacționa cu Fe^{2+}, după cum urmează



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \quad (6.17)$$

rezultînd relația constantei de echilibru:

$$K = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]} \quad (6.18)$$

Reacţia (6.17) este tipică pentru o metodă de titrare prin oxidare-reducere şi este folosită pentru analiza Fe(II). În cadrul acestei analize, Fe(II) este titrat cu o soluţie standard de Ce(IV).

Reacţiile de oxidare-reducere prezintă, în general, valori mari pentru K, dar au viteze de reacţie reduse. Vitezele de reacţie pot fi însă mărite în mod semnificativ, prin utilizarea catalizatorilor.

Produsul de solubilitate. Un electrolit insolubil introdus în apă se va dizolva parţial, conform următoarei reacţii generale:



$$M_mX_{x(s)} \rightleftharpoons mM^+ + xX^- \qquad (6.19)$$

În cazul cel mai simplu, expresia constantei de echilibru este:

$$K = \frac{[M^+]^m[X]^x}{[M_mX_x(s)]} \qquad (6.20)$$

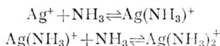
Deoarece substanţa solidă M_mX_x este în exces, concentraţia sa rămîne constantă şi atunci expresia de echilibru se poate scrie astfel:

$$K_{ps} = [M^+]^m[X^-]^x \qquad (6.21)$$

unde K_{ps} este produsul dintre constanta K şi $[M_mX_{x(s)}]$ şi este numit *produs de solubilitate.*

Produsul de solubilitate, sub această formă se poate aplica numai în cazul electroliţilor insolubili. Pe măsură ce creşte solubilitatea electroliţilor, apar abateri de la expresia constantei produsului de solubilitate.

Formarea complecşilor. Formarea complecşilor implică diverse etape de echilibru, care pot fi exprimate cu ajutorul constantelor de echilibru. De exemplu, ionii de argint pot reacţiona cu amoniacul pentru a forma o serie de complecşi:



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+$$

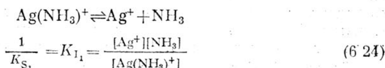
$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

Fiecare etapă de echilibru are propria sa constantă:

$$K_{S_1} = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \qquad (6.22)$$

$$K_{S_2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} \qquad (6.23)$$

Aceste constante se numesc constante de formare sau de stabilitate. În mod frecvent, reacţiile de complexare sînt scrise în mod invers, ca şi cum ar fi reacţii de disociere. Aşadar:



$$Ag(NH_3)^+ \rightleftharpoons Ag^+ + NH_3$$

$$\frac{1}{K_{S_1}} = K_{I_1} = \frac{[Ag^+][NH_3]}{[Ag(NH_3)^+]} \qquad (6.24)$$

unde K_I este reciproca lui K_S şi se numeşte *constantă de disociere* sau *de instabilitate.*

În practică, nu are importanţă care dintre aceste constante se utilizează dacă sînt în concordanţă cu reacţiile şi au expresii corecte. Cînd se consultă tabele, trebuie să se observe dacă constantele sînt prezentate sub forma de constante de stabilitate sau de instabilitate.

6.6. CONDIȚIILE DE ECHILIBRU

Condiția de echilibru se bazează pe o definiție termodinamică fundamentală. *La temperatură și presiune constante, echilibrul are loc cînd energia liberă, G, a sistemului are o valoare minimă.* Așadar, variația energiei libere, ΔG, pornind de la reactanți la produși este dată de diferența între energia liberă a produșilor și a reactanților.

Pentru reacția:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \tag{6.25}$$

variația energiei libere este:

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B \tag{6.26}$$

și este legată, mai mult, de activitatea reactanților și produșilor, decît de concentrație, prin:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} \tag{6.27}$$

unde $R = 1{,}987$ cal·mol^{-1} grad^{-1}; $T = 298$ K (25°C); ΔG° este energia liberă standard iar a — activitatea fiecărei specii.

Variația energiei libere standard este dată de relația:

$$\Delta G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ \tag{6.28}$$

Dacă pentru reacția dată ΔG este negativă, atunci reacția are loc spontan, în sensul în care este scrisă (reacția este posibilă); dacă ΔG este pozitivă reacția are loc în sens invers. Semnul sau mărimea lui ΔG nu sugerează totuși dacă reacția are loc mai repede sau mai încet.

Deoarece

$$K = \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, b_B^b}, \tag{6.29}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \tag{6.30}$$

Cînd $\Delta G = 0$, sistemul este la echilibru și

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_C^c\, d_D^d}{a_A^{a'}\, a_B^b} = -RT \ln K \tag{6.31}$$

Prin urmare, constantele de echilibru pot fi calculate pornind de la energiile libere standard. Valorile G° se obțin în mod arbitrar, considerînd elementele în stare pură, formarea ionilor de hidrogen în mediu apoi zero și măsurînd modificările energiei libere ale reacțiilor chimice între diferitele specii. Energia liberă standard absolută nu se poate măsura în mod direct.

Ecuația (6.29) poate fi scrisă sub altă formă, înlocuind activitatea cu coeficienți de activitate și concentrații [vezi ecuația (3.11)]:

$$K = \frac{[C]^c \gamma^c [D]^d \gamma^d}{[A]^a \gamma^a [B]^b \gamma^b} \tag{6.32}$$

În mod analog, expresiile constantelor de echilibru pentru ionizare redox, solubilitate și formarea de complecși, prezentate în paragrafele precedente

se pot scrie în termeni de activitate, respectiv prin produsul dintre concentrații și coeficienții de activitate.

De exemplu, pentru relația (6.19)

$$K_{ps}=[M^+]^m[X^-]^x \qquad (6.33)$$

expresia, exprimată în activități, va fi:

$$K_{ps}=(a^m_{M^+})(a^x_{X^-}) \qquad (6.34)$$

sau:

$$K_{ps}=[M^+]^m(\gamma^m_{M^+})[X^-]^x(\gamma^x_{X^-}) \qquad (6.35)$$

Deoarece, în soluții diluate, activitatea este aproximativ egală cu concentrația, expresiile (6.34) și (6.35) se simplifică la forma (6.33). Pentru cazul general, expresia (6.32) se simplifică la forma (6.10).

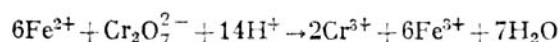
Pentru majoritatea aplicațiilor practice este acceptată utilizarea constantelor de echilibru sub forma relației (6.10). Totuși, în cazul studiilor fundamentale sau pentru a explica comportarea observată în soluții concentrate și uneori chiar în soluții diluate, este necesară utilizarea conceptului de activitate.

Rezumat. În acest capitol s-au prezentat, pe scurt, diferite tipuri ale constantelor de echilibru care prezintă interes pentru chimistul analist.

Este foarte important să se sublinieze faptul că, expresiile de echilibru citate în paragrafele precedente nu sînt riguros exacte, deoarece constantele de echilibru sînt independente, față de concentrație, numai în cazul concentrațiilor reduse. Deoarece se lucrează în domeniul concentrațiilor mici, pentru majoritatea aplicațiilor practice din chimia analitică, se poate menține aproximația independenței constantelor de echilibru, în funcție de concentrație, fără erori sensibile.

6.7. ÎNTREBĂRI

1. Ce se înțelege prin reacție completă, în chimia analitică?
2. Care sînt caracteristicile unei reacții stoechiometrice?
3. Pentru a putea fi folosită în măsurătorile cantitative, este necesar ca o reacție să fie stoechiometrică? Să se explice răspunsul dat.
4. Definiți echilibrul dinamic.
5. Descrieți legea acțiunii maselor.
6. Descrieți principiul lui Le Chatelier.
7. Fe(II) reacționează cu $Cr_2O_7^{2-}$ conform reacției:



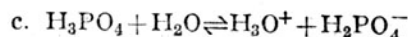
$$6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+\rightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

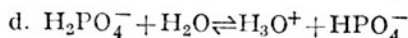
Să se facă discuția afirmației: cinetica reacției dintre Fe^{2+} și $Cr_2O_7^{2-}$ în soluții acide este dată de viteza de reacție $k=[Fe^{2+}]^6[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}$.

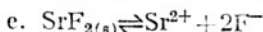
8. Care sînt factorii ce influențează constanta vitezei de reacție?
9. Ce factori influențeaza valoarea constantei de echilibru?
10. Să se facă diferența între electroliți și neelectroliți.
11. Să se facă diferența între electroliții tari și cei slabi. Să se indice acizi și baze des utilizate care fac parte în mod obișnuit din aceste categorii.
12. Considerînd că toate reacțiile au loc în mediu apos, să se scrie expresiile constantelor de echilibru pentru următoarele reacții:

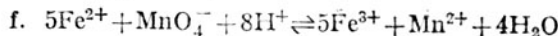
a. $AgCl_{(s)}\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

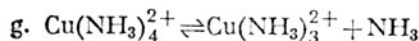
b. $CH_3COOH+H_2O\rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$

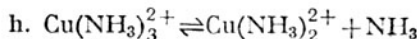

c. $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$

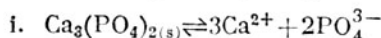

d. $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^-$

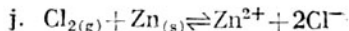

e. $SrF_{2(s)} \rightleftharpoons Sr^{2+} + 2F^-$


f. $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

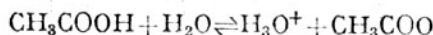

g. $Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3$


h. $Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3$


i. $Ca_3(PO_4)_{2(s)} \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$

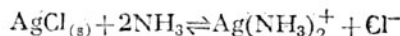

j. $Cl_{2(g)} + Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^-$

13. Să se utilizeze teoria echilibrului pentru a explica de ce descrește $[H_3O^+]$ (pH ul crește) atunci cînd se adaugă $NaC_2H_3O_2$ într-o soluție de CH_3COOH.



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO$$

14. Să se explice efectul adăugării de amoniac într-o soluție saturată de AgCl, utilizînd teoria echilibrului



$$AgCl_{(s)} + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$

15. Utilizînd teoria echilibrului, să se explice de ce crește solubilitatea fluorurii de bariu (BaF_2) după adăugarea de HCl în soluție.

16. Se dă următoarea reacție de echilibru:



$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$$

Să se prevadă care este efectul adăugării următoarelor substanțe asupra concentrației de $Ag(CN)_2^-$:

a. NaCN; b. $NaNO_3$; c. $AgNO_3$; d. NaI, considerînd K_{ps} pentru AgI; e. HNO_3; f. NH_3, considerînd K_{ps} pentru $Ag(NH_3)_2^+$.

7. METODE DE PRECIPITARE

7.1. INTRODUCERE

Procesul de precipitare este cunoscut de foarte mult timp ca un procedeu folosit pentru separare. Separarea prin precipitare se bazează pe diferenţele între stabilităţile precipitatelor, în anumite condiţii experimentale. Astfel, Ag(I) poate fi separat dintr-un amestec Ag(I)—Fe(III) prin adăugarea unei soluţii de clorură acidulată. În acest fel, se formează un precipitat de AgCl, în timp ce Fe(III) rămîne în soluţie. Procesul de separare este completat prin filtrarea soluţiei.

Nu toate reacţiile de precipitare sînt cantitative. De exemplu, Pb(II) poate fi precipitat sub formă de $PbCl_2$, la rece. Creşterea temperaturii face să crească foarte mult solubilitatea $PbCl_2$. Astfel, Ag(I) şi Pb(II) pot fi separate, prin adăugarea de ioni de clorură, la temperatură ridicată. Se filtrează precipitatul de AgCl, iar în filtrat, după răcirea soluţiei, se formează precipitatul de $PbCl_2$. Gradul de separare depinde foarte mult de concentraţiile iniţiale ale Ag(I) şi Pb(II).

Adeseori sînt precipitate, filtrate şi astfel separate grupe de ioni metalici. Un exemplu clasic, în acest sens, îl reprezintă analiza calitativă a ionilor metalici în care, aceştia se separă în grupe analitice conform schemei de separare bazată pe solubilitatea sulfurilor, numită schema cu „hidrogen sulfurat". În fig. 7-1 se prezintă o diagramă a acestei separări.

Test pentru NH_4^+ într-o porţiune mică a soluţiei iniţiale. În restul soluţiei se adaugă HCl dil. şi se centrifughează

Precipitatul 1 AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ Se spală şi precipitatul se prelucrează	*Soluţia 1* conţine cationii grupelor 2-5. La *p*H=0,5 se saturează cu H_2S. Se centrifughează				
	Precipitatul 2. HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2. Se tratează cu KOH şi se centrifughează		*Soluţia 2* conţine arsenat şi cationii gr. 3-5, HCl şi H_2S. Se precipită arseniul şi se centrifughează. Se îndepărtează excesul de acid şi de H_2S din soluţie; se adaugă NH_4Cl, NH_3 şi se tratează cu H_2S. Se centrifughează		
	Precipitatul 2A HgS, PbS Bi_2S_3, CuS, CdS	*Soluţia 2B* HgS_2^- AsO_2^-, AsS_2^-, $Sb(OH)_4^-$ SbS_2^- $Sn(OH)_6^-$, SnS_3^-	*Precipitatul 3* NiS, CoS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, MnS, ZnS	*Soluţia 3* conţine cationii gr. 4-5. Se acidulează cu acid acetic, se fierbe pentru îndepărtează H_2S şi se centrifughează. Reziduul se aruncă. Soluţia se evaporă. Se adaugă apă, NH_4Cl şi $(NH_4)_2CO_3$; se centrifughează	
				Precipitatul 4 $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ $MgCO_3$	*Soluţia 4* conţine Mg^{2+} K^+ şi Na^+

Fig. 7-1. Schema analizei calitative a cationilor, bazată pe precipitarea cu hidrogen sulfurat

În alte cazuri, scopul principal al precipitării este purificarea. Etapele experimentale sînt concepute astfel încît să se obțină un precipitat de cea mai înaltă puritate. Se poate ca aceste etape să nu întrunească condiții pentru o precipitare completă.

Deoarece procedeele de analiză gravimetrică și cele de separare prin precipitare sînt similare, ele vor fi tratate în continuare, împreună.

7.2. GRAVIMETRIA

Gravimetria este o metodă de analiză cantitativă bazată pe măsurarea masei unui precipitat. Este de la sine înțeles că, în acest caz, precipitarea trebuie să fie cantitativă. Majoritatea procedeelor gravimetrice includ etapa de precipitare, în urma unei reacții chimice.

Toate măsurătorile de bază, efectuate în laborator, pentru determinarea maselor sînt făcute cu balanța analitică. Aceste măsurători se folosesc pentru calcularea proporției de substanță analizată dintr-o probă.

O analiză gravimetrică se realizează din multe etape experimentale după cum urmează:

1. Se cîntărește exact proba ce trebuie analizată.
2. Se dizolvă proba cîntărită.
3. Printr-un procedeu adecvat, se îndepărtează speciile ce pot interfera în cadrul metodei alese,
4. Se ajustează condițiile experimentale: se controlează *p*H-ul prin adăugarea de soluții tampon, se schimbă starea de oxidare, se concentrează sau se diluează proba, se adaugă agenți de mascare etc.
5. Se adaugă un agent de precipitare adecvat (organic sau anorganic).
6. În general, precipitarea se face în soluții diluate, la cald.
7. În mod obișnuit, separarea precipitatului din soluție se face prin intermediul filtrării.
8. Se spală precipitatul.
9. Precipitatul uscat sau un produs obținut prin calcinarea precipitatului se aduce la masă constantă.
10. Se calculează constituentul analizat din probă, pornind de la masa probei și a precipitatului, ținînd cont de stoechiometria reacției de transformare a constituentului din probă în precipitat.

Procedee gravimetrice înrudite

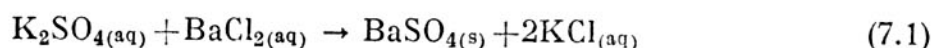
Alte procedee gravimetrice obișnuite se bazează pe electrodepunere (electrogravimetria) și pe degajarea de gaze. În cadrul procedeului electrogravimetric are loc o reacție electrochimică într-o celulă de electroliză care conține soluția probei, prin reglarea adecvată a intensității curentului (sau a potențialului).

Pe catod se depune un produs caracteristic al probei, prin intermediul reducerii (sau pe anod în cazul oxidării). Deoarece specia ce trebuie determinată se depune pe electrod, se înregistrează masa acestuia înainte și după depunere, determinîndu-se, din diferența de masă, cantitatea produsului aflat inițial în soluție. Electrogravimetria este prezentată detaliat în capitolul 28.

În metodele bazate pe formarea de gaze se înregistrează pierderea de masă a probei, ca urmare a volatilizării unei părți din probă. Așadar, este necesar să se cîntărească proba înainte și după procesul de volatilizare. În

unele cazuri, toată substanța este volatilizată prin încălzire, în timp ce în altele, pierderea de masă se datorează numai degajării produselor volatile. Un procedeu similar se bazează pe colectarea produselor gazoase într-un mediu de reținere adecvat și înregistrarea creșterii masei acestuia.

Factorul gravimetric. Definirea factorului gravimetric se poate face în mod simplu, printr-un exemplu. Se presupune determinarea conținutului de sulfat dintr-o probă impură de K_2SO_4. Un procedeu gravimetric tipic folosit în acest scop constă în precipitarea ionului de sulfat sub formă de $BaSO_4$:



$$K_2SO_{4(aq)} + BaCl_{2(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)} + 2KCl_{(aq)} \qquad (7.1)$$

Se înregistrează masa probei ce conține K_2SO_4 și masa precipitatului de $BaSO_4$. Pornind de la aceste date, se calculează procentul de K_2SO_4 din probă.

Folosind ecuația (7.1) se pot scrie următoarele proporții:

$$\frac{\text{masa } K_2SO_4 \text{ g}}{\text{masa moleculară a } K_2SO_4, \text{ g/mol}} = \frac{\text{masa } BaSO_4, \text{ g}}{\text{masa moleculară a } BaSO_4, \text{ g/mol}} \qquad (7.1)$$

de aici rezultă:

$$\text{masa } K_2SO_4, \text{ g} = \text{masa } BaSO_4, \text{ g} \left(\frac{\text{masa moleculară a } K_2SO_4, \text{ g/mol}}{\text{masa moleculară a } BaSO_4, \text{ g/mol}} \right) \qquad (7.2)$$

Termenul cuprins între paranteze, care reprezintă raportul maselor moleculare se numește *factor gravimetric* și este utilizat pentru a afla masa unei substanțe chimice, în funcție de alta, pe baza relației stoechiometrice dintre ele. Pentru a afla procentul de K_2SO_4 din probă, relația (7.2) devine:

$$K_2SO_4, \% = \frac{\text{masa } BaSO_4, \text{ g} \left(\frac{\text{masa moleculară a } K_2SO_4, \text{ g/mol}}{\text{masa moleculară a } BaSO_4, \text{ g/mol}} \right) \times 100}{\text{masa probei, g}} \qquad (7.3)$$

În mod similar procentul de S din probă va fi determinat prin:

$$S, \% = \frac{\text{masa } BaSO_4 \left(\frac{\text{masa moleculară a S, g/mol}}{\text{masa moleculară a } BaSO_4, \text{ g/mol}} \right) \times 100}{\text{masa probei}}$$

Relația (7.3) poate fi scrisă sub formă generală:

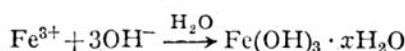
$$A, \% = \frac{\text{masa B} \left(\frac{x \cdot \text{masa moleculară A, g/mol}}{y \cdot \text{masa moleculară B, g/mol}} \right) 100}{\text{masa probei}} \qquad (7.4)$$

În această relație, x și y se aleg astfel, încît, numărătorul și numitorul să conțină același număr de atomi comuni din A și B; altfel spus, x și y sînt coeficienții lui A și respectivB din ecuația chimică care arată convertirea stoechiometrică a substanței B în substanța A. La sfîrșitul acestui capitol mai sînt prezentate și alte exemple de calcule gravimetrice.

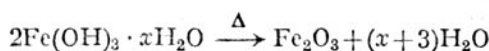
Exemplul 7.1. Conținutul de fier dintr-o probă poate fi determinat pe cale gravimetrică prin precipitarea lui într-o soluție bazică. După ce proba (0,2010 g) este dizolvată, concentrația ionilor de hidroxid este mărită pentru a precipita hidroxidul de fier (III).

Precipitatul este filtrat, calcinat (la 1 000°C) pînă la formarea Fe_2O_3 și apoi cîntărit (0,1106 g). Să se calculeze conținutul de Fe%.

Reacțiile sînt următoarele:



$$Fe^{3+}+3OH^- \xrightarrow{H_2O} Fe(OH)_3 \cdot xH_2O$$

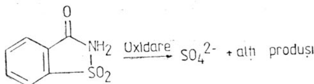


$$2Fe(OH)_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3+(x+3)H_2O$$

$$Fe\,\% = \frac{\text{masa } Fe_2O_3(2Fe/Fe_2O_3) \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$Fe\,\% = \frac{0{,}1106\text{ g}\left(\dfrac{2 \times 55{,}86\text{ g/mol}}{159{,}7\text{ g/mol}}\right) \cdot 100}{0{,}2010\text{ g}} = 38{,}49\,\%$$

Exemplul 7.2. Zaharina, **I**, și sărurile sale sînt adeseori utilizate ca agenți de îndulcire cu aport redus de calorii. Un procedeu aprobat de F.D.A.* pentru determinarea gravimetrică a zaharinei din cidru constă în transformarea ei în sulfat alți produși prin intermediul oxidării și apoi prin precipitarea acestuia sub formă de $BaSO_4$. Detaliile asupra acestui procedeu sînt descrise de J. R. Markus în „J. Assoc. Off. Anal. Chem.", **56**, 162 (1973):



O probă de 100 g cidru a fost evaporată, oxidată la sulfat iar precipitatul de $NaSO_4$ (233,4) a fost filtrat și cîntărit, găsindu-se 0,02227 g de precipitat. Să se calculeze:

a) Conținutul de zaharină (184,2) în procente, din proba de cidru;

b) Conținutul de zaharină în mg per 100 g de cidru.

$$\text{a) zaharină, }\% = \frac{\text{masa de } BaSO_4(C_7H_6NO_3S/BaSO_4) \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$\text{zaharină, }\% = \frac{0{,}02227\text{ g}\left(\dfrac{184{,}2}{233{,}4}\right) \cdot 100}{100{,}0\text{ g}} = 0{,}0176\,\%$$

$$\text{b) zaharina, mg} = \text{masa } BaSO_4 \text{ mg}\left(\frac{C_7H_6NO_3S}{BaSO_4}\right)$$

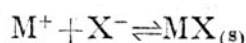
$$\text{zaharina, mg} = 22{,}27\text{ mg}\left(\frac{184{,}2}{233{,}4}\right) = 17{,}58\text{ mg.}$$

Sînt unele cazuri în care nu există atomi comuni pentru substanțele A și B. În aceste cazuri, este imperios necesar să se cunoască toate reacțiile chimice pentru transformarea lui A în B.

În tabelele de la începutul lucrării sînt prezentate cîteva exemple de factori gravimetrici.

7.3. FORMAREA UNUI PRECIPITAT

Precipitarea unui electrolit poate fi reprezentată prin reacția:



$$M^+ + X^- \rightleftharpoons MX_{(s)}$$

* F.D.A.=Comisia administrativă pentru alimentație și medicamente (Food and Drug Administration)

în care substanța solidă este în echilibru cu ionii săi. Un exemplu tipic îl reprezintă precipitarea AgCl prin adăugarea unei soluții de ioni de argint în soluția de ioni de clorură sau viceversa.

Formarea unui astfel de precipitat are loc într-o serie de etape ce cuprinde suprasaturarea, saturarea, nucleerea și, în final, creșterea cristalelor.

Saturarea-suprasaturarea. O soluție este saturată cînd conține cantitatea maximă de sare permisă de solubilitatea sa, în condiții specificate. Suprasaturarea este o condiție de neechilibru și are loc cînd, o fază a soluției conține o cantitate de sare dizolvată mai mare decît cea dată de condiția de echilibru.

În cazul precipitării, suprasaturarea reprezintă prima etapă. Deoarece suprasaturarea este o condiție tranzitorie, sistemul va tinde spre saturație. Această perioadă de timp va diferi de la un sistem la altul și va fi favorizată de prezența germenilor de nucleere din soluție. Prima etapă de trecere de la suprasaturare la saturare se numește nucleere.

Etapa nucleerii (Formarea germenilor de cristalizare). Nucleerea este un proces de formare a unor germeni de precipitare, adică a unor particule mici care sînt capabile de creștere spontană. În acest scop, se asociază un număr minim de ioni M^+ și X^-, producîndu-se astfel cele mai mici nuclee sau nuclee inițiale (de mărime microscopică sau mai mică), de fază solidă. Viteza cu care se formează aceste nuclee va crește, în general, odată cu creșterea suprasaturației.

În mod teoretic, într-o soluție suprasaturată aglomerarea ionilor de M^+ și X^- sub formă de nuclee, trebuie să aibă loc în mod spontan. Cu toate acestea, în cele mai multe situații, nucleerea este indusă. De exemplu, dacă pentru germinare se introduc în soluție particule de precipitat, acestea vor servi drept centre de cristalizare pentru o precipitare mai avansată. De asemenea, ca centre de cristalizare pot servi particule externe cum ar fi particule coloidale prăfoase, impurități și chiar zgîrieturile de pe suprafața sticlei.

Creșterea cristalelor. După formare, nucleul va continua să crească prin depunerea continuă a particulelor de precipitat în jurul său. Ionii M^+ și X^- se depun în anumite zone după un model geometric uniform și ordonat.

În general, cu cît suprasaturația este mai avansată, cu atît este mai mare viteza de creștere a cristalelor. Ca urmare a unor cercetări detaliate, se sugerează că viteza de creștere este determinată de două procese. Primul dintre acestea este difuzia ionilor sau moleculelor spre suprafața cristalului aflat în creștere, iar al doilea este depunerea ionilor sau moleculelor pe suprafața cristalului. Aceste două procese sînt influențate, în mod diferit, de condițiile experimentale.

De exemplu, difuzia va fi influențată de temperatură, agitare, concentrație și de proprietățile ionilor și moleculelor implicate în creșterea cristalelor. Pe de altă parte, viteza de depunere este influențată de concentrație, de proprietățile de suprafață și de tipul modelului geometric format, odată cu creșterea cristalului. Așadar, în gravimetrie trebuie să existe un control asupra condițiilor experimentale.

În comparație cu studiul nucleerii, studiul cantitativ al creșterii cristalelor este mult mai ușor de făcut în mod experimental. Se cunosc mai multe lucruri despre proprietățile creșterii cristalelor. De exemplu, folosind difracția de raze X și un cristal format într-un anumit mod, este posibil să se elucideze complet structura internă a cristalului, inclusiv modelul spațial și distanțele dintre atomii, ionii sau moleculele ce alcătuiesc cristalul. În acest

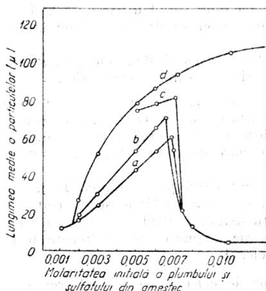


Fig. 7-2. Relația dintre dimensiunea particulei și concentrația inițială în amestecurile de soluții de perclorat de plumb și diverși sulfați: (*a*) H_2SO_4; (*b*) Na_2SO_4; (*c*) $NaHSO_4$; (*d*) K_2SO_4.

fel, au fost determinate structurile cristaline ale tuturor tipurilor de compuși anorganici și organici, simpli sau complicați. Așadar, cunoașterea proprietăților precipitatelor este esențială în procedeele cristalografice.

7.4. PROPRIETĂȚILE PRECIPITATELOR

În cazul separării și gravimetriei, unele caracteristici care sînt descrise pe scurt în cele ce urmează, prezintă o importanță deosebită.

Mărimea particulei. Cu mai mulți ani în urmă s-a relevat influența suprasaturării asupra mărimii particulei. În mod experimental, s-a observat că la un anumit nivel al suprasaturării se obține o mărime maximă a particulei.

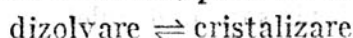
În fig. 7-2 se ilustrează modul în care mărimea particulei de sulfat de plumb variază în funcție de concentrația inițială a percloratului de plumb și a diferiților sulfați. În cazul acestor studii, sarea de plumb și sulfatul au fost amestecate la concentrații precise. După ce s-a agitat soluția și a avut loc precipitarea, s-a măsurat cu multă atenție lungimea cristalelor. Plecînd de la acest fapt, s-a tras concluzia că, pentru un anumit grad de suprasaturare, se obține o particulă de mărime maximă. Dacă suprasaturarea crește în continuare, se observă o micșorare a mărimii particulei. Aceste observații au fost întărite și prin alte cercetări.

Deoarece, în mod obișnuit, precipitatul trebuie separat din amestec prin filtrare, sînt necesare particule de mărime mare. Dacă acestea sînt prea mici, vor trece prin dispozitivul de filtrare.

În afară de aceasta, există și alte motive pentru care sînt de dorit particule de dimensiuni mari, motive ce vor fi puse în evidență în paragrafele următoare.

Starea coloidală. În stadiile primare, sistemul se află într-o stare coloidală cu particule avînd diametre de 1×10^{-7} pînă la 1×10^{-5} cm. În cazul precipitării nu este de dorit o astfel de stare, deoarece particulele sînt suficient de mici pentru a trece prin dispozitivele de filtrare obișnuite. Așadar, procedeul experimental trebuie să prezinte condiții pentru o creștere continuă a cristalelor, astfel încît să se formeze particule de dimensiuni mari. Deci, după nucleație și creșterea cristalelor se poate distinge o altă etapă ce face parte din procesul de precipitare. Acesta este procesul de *maturație* sau *îmbătrînire* (recristalizare).

În practică, precipitatul și soluția-mamă sînt încălzite la temperatură ridicată pentru o perioadă de timp fixă. Deoarece, în aceste condiții, majoritatea substanțelor au o solubilitate ridicată, precipitarea are loc cu o viteză mai mică. Totuși, mai mult interes prezintă faptul că va crește în mod semnificativ viteza reacției, în ambele sensuri, pentru echilibrul:



$$\text{dizolvare} \rightleftharpoons \text{cristalizare}$$

Ca rezultat al acestui fapt se formează un număr sporit de centre de cristalizare.

Cristalele mici vor avea o solubilitate ceva mai mare decît cristalele de dimensiuni mari. În timpul maturației, cristalele mai mici tind să se dizolve și se depun pe cristalele mari producîndu-se astfel cristale de dimensiuni și mai mari.

În cazul trecerii de la starea coloidală la o stare ce prezintă particule de dimensiuni mari, trebuiesc luate în considerație două proprietăți foarte importante. Acestea sînt:

(1) prezența sarcinii electrice la suprafața coloidului și
(2) mărimea suprafeței laterale asigurată de către coloid.

7.5. COPRECIPITAREA

În general, pe măsură ce precipitatele se formează și se depun în soluție, se contaminează cu diferiți ioni și solvenți prezenți în soluție. Această contaminare este denumită coprecipitare și, în condiții normale, aceste impurități înglobate în precipitat sînt solubile.

Coprecipitarea poate fi considerată ca fiind formată din două procese separate și anume: adsorbția la suprafața precipitatului și absorbția impurităților. Alte două tipuri de coprecipitare, care nu vor fi discutate întrucît prezintă un interes minor în procedeele de precipitare analitice, sînt postprecipitarea și înlocuirea izomorfă.

În cazul postprecipitării, în precipitat sînt înglobate impurități parțial solubile, cantitatea lor fiind determinată de viteza de adsorbție. Înlocuirea izomorfă este un tip foarte specific de contaminare și implică înlocuirea ionilor din rețeaua cristalului cu ioni de mărime și formă similară.

Ionii nedoriți devin astfel o parte componentă a rețelei cristaline și nu pot fi îndepărtați prin spălare.

Cînd cristalele cresc, ionii se orientează singuri după un model anumit. Astfel, pe orice suprafață a cristalului sînt localizate centre de sarcini electrice. De exemplu, pe suprafața cristalului de AgCl există centre pozitive, unde sînt localizați ioni de argint și centre negative unde sînt localizați ioni de clor. Deoarece există un număr egal de cationi (Ag^{+}) și anioni (Cl^{-}), întreaga suprafață are o sarcină neutră.

Avînd în vedere suprafața laterală uriașă a substanței aflată în stare coloidală, localizarea sarcinilor electrice are mare importanță. Deoarece particulele coloidale sînt foarte mici, raportul dintre suprafața și masa lor este enorm și va exista o tendință foarte mare ca la suprafață să se adsoarbă cationi sau anioni.

Dacă într-o soluție de clorură de sodiu se adaugă încet o soluție de nitrat de argint, în prezența excesului de ioni de argint, se precipită clorura de argint, care va adsorbi ioni de argint. În consecință, suprafața va dobîndi o sarcină pozitivă și va respinge particulele de același tip sau alți cationi. În schimb, anionii vor fi atrași la suprafață. Așadar, particula va atrage un al doilea strat de ioni, în acest caz ioni de nitrat. Deoarece numărul de anioni din stratul secundar este egal cu numărul de cationi din stratul primar, efectul general este o particulă în aparență neutră. Totuși, trebuie menționat faptul că, primul strat este puternic atras și fixat de suprafața particulei, pe cînd cel de al doilea rămîne la o anumită distanță față de suprafață, pentru

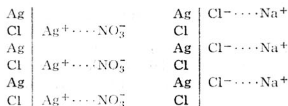


Fig. 7-3. Adsorbția pe suprafața unui cristal de clorură de argint.

a menține neutralitatea electrică. Deci se spune că particula are o sarcină pozitivă, dacă primul strat este format din cationi adsorbiți sau o sarcină negativă, dacă primul strat este format din anioni adsorbiți.

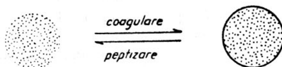
Adsorbția de suprafață

Orice precipitat va avea tendința de a adsorbi pe suprafața sa cationi sau anioni. Dacă sînt adsorbiți cationi, suprafața dobîndește o sarcină pozitivă, iar dacă sînt adsorbiți anioni, pe suprafață va exista o sarcină negativă. Acest fapt favorizează starea coloidală.

Primul strat de ioni adsorbiți este numit, în mod obișnuit, strat primar. Al doilea strat este numit strat contrar și este format din ioni de semn contrar. În fig. 7-3 este ilustrată comportarea suprafeței cristalului de AgCl. Deși nu se arată, moleculele de apă sînt, de asemenea, dispersate între straturi.

Dacă ionii de semn contrar neutralizează în mod complet stratul primar și sînt foarte apropiați de acesta, particulele coloidale au o mică tendință de a se respinge. Deci ele tind să se adune împreună pentru a forma particule de mărime mai mare. Acest proces este denumit *coagulare.*

Coagularea reprezintă una din direcțiile unui proces reversibil. Cealaltă direcție este reprezentată de revenirea particulelor coagulate la starea coloidală. Acest procedeu este numit peptizare și poate fi reprezentat prin:



Spălarea cu apă a unui precipitat care a fost coagulat datorită neutralizării sarcinii electrice, poate conduce la peptizare deoarece este deranjată interacțiunea ionilor de semn contrar din stratul primar.

Prin urmare, precipitatele sînt adeseori spălate cu o soluție care conține un electrolit volatil sau ușor de descompus.

Acest electrolit înlocuiește impuritățile de electrolit adsorbit inițial și este îndepărtat în timpul operației de uscare.

Adsorbția ionilor este influențată de patru factori principali, care sînt descriși pe scurt în următoarele paragrafe:

Efectul precipitării. Dacă în soluție se găsesc ioni diferiți ce pot fi adsorbiți, va fi adsorbit acel ion care formează cel mai insolubil compus cu unul din ionii rețelei cristaline.

Efectul concentrației. Dacă ceilalți factori sînt egali există, în general, tendința ca să fie adsorbit ionul cu cea mai mare concentrație. Cantitatea adsorbită este limitată și scade cu creșterea temperaturii.

Efectul sarcinii electrice. Dacă ceilalți factori sînt egali există tendința ca să fie adsorbit în mod preferențial ionul cu sarcina electrică cea mai mare.

Efectul mărimii ionului. Dacă toți ceilalți factori sînt egali, sînt adsorbiți în mod preferențial ionii de aceeași mărime sau de aproape aceeași mărime

cu cei din rețeaua cristalină. Ionul adsorbit ia locul aceluia care lipsește de la suprafață.

Pentru ca suprafața de adsorbție să fie minimă, în gravimetrie, procedeul experimental trebuie să urmeze următoarele etape:

1. Formarea precipitatului în soluție diluată.
2. Formarea precipitatului sub formă de cristale mari.
3. Formarea precipitatului în soluții fierbinți (maturație).
4. Îndepărtarea ionilor care sînt adsorbiți foarte tare.
5. Înlocuirea din soluție a ionilor ce pot fi adsorbiți prin alți ioni ce sînt mai ușor de eliminat.
6. Scoaterea precipitatului și dizolvarea în altă soluție în scopul de a-l precipita din nou.

Absorbția. În cazul absorbției, în interiorul cristalului sînt prinși în mod eterogen ioni străini, precum și cantități de solvent. În urma experiențelor s-a evidențiat faptul că adsorbția pe suprafața cristalului contribuie în același timp și la fenomenul de absorbție. Totuși, nu toate particulele absorbite se datorează adsorbției. În timpul creșterii rapide a cristalelor, soluția poate fi prinsă în mici spații între cristale. Așadar, în afară de ioni străini, poate fi absorbit și solventul.

Pentru a îndepărta substanțele absorbite, spălarea nu este eficientă chiar dacă aceste materiale sînt solubile. În general, printr-o supraveghere atentă a etapelor experimentale, absorbția este minimă. Ea poate fi minimalizată prin precipitarea dintr-o soluție și prin folosirea unei perioade de maturație (recristalizare).

Tipuri de precipitare. În general, precipitatele sînt cristaline, sub formă coagulată sau gelatinoasă. Precipitatele cristaline (ex. $BaSO_4$) prezintă cristale bine definite a căror formă depinde de compoziția sării, pe cînd precipitatele coagulate ($AgCl$) reprezintă agregate formate din particule mici și poroase. Precipitatele gelatinoase [$Fe(OH)_3$], cu care se lucrează cel mai greu seamănă cu un jeleu și se prezintă sub forma unor mase hidratate. Dacă particulele au o mărime adecvată, precipitatele cristaline și cele coagulate sînt filtrate rapid, ușor și în mod complet.

7.6. TIPURI DE REACTIVI DE PRECIPITARE

Pentru a putea fi folosit, un anumit reactiv de precipitare, precum și însuși precipitatul, trebuie să aibă unele caracteristici dictate de domeniul de aplicare.

Cele mai importante proprietăți sînt: (1) să fie solubile; (2) să fie ușor de filtrat; (3) să fie obținute ca urmare a unor reacții stoechiometrice; (4) să aibă o masă moleculară ridicată; (5) să nu fie higroscopice; (6) să fie selective.

Stoechiometria reacției de formare a precipitatului sau cel puțin a produsului care este cîntărit trebuie să fie cunoscută și reproductibilă. Adeseori, precipitatul este ars pentru a se forma un produs cu stoechiometria cunoscută. De exemplu, Mg^{2+} este precipitat sub formă de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ prin reacția:



$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

Tabelul 7.1. **Listă parţială a condiţiilor de precipitare anorganice**

Elementul	Precipitant	Forma precipitată	Spălare	Temperatura de calcinare [°C]	Forma sub care se cîntăreşte[a]
Ag	HCl	$AgCl$	HNO_3	150	$AgCl$
Al	NH_3	$Al(OH)_3$	NH_4Cl	1 200	Al_2O_3
Ba	H_2SO_4	$BaSO_4$	H_2O	800	$BaSO_4$
Bi	KCl	$BiOCl$	H_2O	110	$BiOCl$
Br, Cl, I	$AgNO_3$	AgBr, Cl, I	HNO_3	110	AgBr, Cl, I
Ca	$(NH_4)_2C_2O_4$	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	H_2O	950	CaO
Cs	H_2PtCl_6	Cs_2PtCl_6	Alcool	100	Cs_2PtCl_6
F	$Pb(NO_3)_2-HCl$	$PbClF$		130	$PbClF$
Fe	NH_3	$Fe(OH)_3$	NH_3	1 000	Fe_2O_3
Hg	H_2S	HgS	H_2O	<100	HgS
K	H_2PtCl_6	K_2PtCl_6	Alcool	<270	K_2PtCl_6
K	$HClO_4$	$KClO_4$	Etil acetat	<650	$KClO_4$
Mg	NH_4HPO_4	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	NH_4NO_3	1 050	$Mg_2P_2O_7$
Na	$KZn[UO_2(C_2H_3O_2)_3]_3$	$NaZn[UO_2(C_2H_3O_2)_3]_3$	Alcool	120	$NaZn[UO_2(C_2H_3O_2)_3]$
P	$MgSO_4-(NH_4)_2SO_4$	$MgNH_4PO_4$	NH_4NO_3	1 050	MgP_2O_7
Pb	H_2SO_4	$PbSO_4$	H_2O	600	$PbSO_4$
Rb	H_2PtCl_6	Rb_2PtCl_6	Alcool	100	Rb_2PtCl_6
S	$BaCl_2$	$BaSO_4$	H_2O	800	$BaSO_4$
Sn	HNO_3	$SnO_2 \cdot XH_2O$	H_2O	1 100	SnO_2
Metale de tranziţie	$(NH_4)_2HPO_4$	$MHPO_4$	NH_4NO_3	1 000	$M_2P_2O_7$
Pămînturi rare Zr, Hf, Th, Sc, altele	$H_2C_2O_4$	$M(C_2O_4)_2$ sau $M_2(C_2O_4)_3$	H_2O	1 000	MO_2 sau M_2O_3

[a] În unele cazuri sînt posibile şi alte forme, dacă se folosesc alte condiţii de calcinare.

Cu toate acestea, compoziția precipitatului nu este exactă și, după filtrare, este ars (la 1 100°C) și cîntărit sub formă de pirofosfat de magneziu, $Mg_2P_2O_7$. În general, prin procedeele experimentale sînt minimalizate erorile de coprecipitare care pot afecta stoechiometria reacției.

În mod ideal, precipitatul trebuie să aibă o masă moleculară ridicată. El trebuie să fie, de asemenea, stabil, nehigroscopic și să nu fie nevoie de tehnici speciale pentru manipularea sa.

În acest fel se înlătură foarte mult erorile de cîntărire. Un factor foarte important, atît pentru gravimetrie, cît și pentru separația prin precipitare, este selectivitatea. În mod ideal, un agent de precipitare trebuie să precipite numai un anumit cation sau anion. În mod similar, pentru fiecare anion sau cation trebuie să existe cel puțin un agent de precipitare adecvat. Această specificitate este rareori întîlnită.

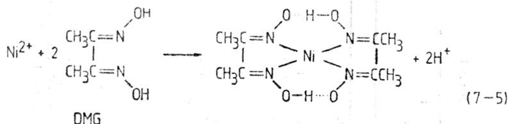
Mult mai adesea, specificitatea tipică arătată de un agent este reprezentată prin precipitarea unui mic grup de specii.

Reactivi anorganici. În practică se folosește o mare varietate de reactivi de precipitare anorganici. În tabelul 7.1 sînt prezentați cîțiva dintre cei mai des întîlniți.

Probabil că, reacțiile anorganice cele mai utilizate pentru separarea ionilor de metal prin precipitare sînt cele de formare a hidroxizilor și a sulfurilor. Aceste reacții pot fi folosite și în scopuri gravimetrice, în cazul anumitor ioni metalici. Totuși, precipitatele de hidroxizi și sulfuri, adeseori nu îndeplinesc celelalte condiții necesare în gravimetrie, cum ar fi: reacție stoechiometrică, cristale ușor de filtrat, coprecipitare scăzută și lipsa impurităților precipitate.

Reactivi organici. Ca reactivi de precipitare se folosește o largă varietate de compuși organici, care prezintă o diversitate mai mare decît în cazul reactivilor anorganici. Produșii formați de agenții de precipitare cu cationi sau anioni pot fi clasificați sub formă de săruri complexe, săruri nedisociate sau parțial disociate. Agenții de precipitare anorganici conduc în mod predominant, la formarea de produși ionici. Datorită modului diferit în care se fac legăturile, precipitatele obținute cu ajutorul agenților de precipitare organici prezintă proprietăți fizice și chimice diferite (v. cap. 15).

Un exemplu tipic îl reprezintă precipitarea Ni^{2+} cu dimetilglioxima (DMG), cînd se formează un precipitat de Ni-DMG de culoare roșie carmin strălucitor:



La fel ca și majoritatea precipitatelor derivate din agenți de precipitare organici, acest produs este covalent și nu prezintă nici una din proprietățile principale ale Ni^{2+} sau DMG.

În general, produșii organici prezintă proprietăți tipice. De exemplu Ni-DMG este solubilă în solvenți organici. Această proprietate de a fi solubilă este utilizată, de asemenea, și în cazul altor procedee instrumentale (spectrometrice) și chimice (procedee de extracție).

Tabelul 7.2. **Precipitanți organici**

Elementul	Condiții	Precipitantul (L)	Forma precipitată[a]	Temperatura de calcinare (°C)[b]	Forma sub care se cîntărește
1	2	3	4	5	6
Al, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Hf, Fe, In, Hg, Mo, Ni, Nb, Pd, Pa, Ag, Ta, Ti, Th, W, U, Zn, Zr	$pH=4,5$	8-Hidroxichinolină	ML_4 ML_3 ML_2	130 >1 000	$ML_{4,3,2}$ Oxid metalic
Al, Be, Bi, Cd, Cu, Ga[+], Hf, Fe, In, Mg, Mn, Hg, Nb, Pd, Se, Ta, Ti, Th, U, Zn, Zr, pămînturi rare	NH_3	8-Hidroxichinolină	ML ML_3 ML_2	130 >1 000	$ML_{4,3,2}$ Oxid metalic
Ni	NH_3	Dimetilglioximă	ML_2	150	ML_2
Pd	Acide	Dimetilglioximă	ML_2	150	ML_2
Co	Acide	1-Nitrozo-2-naftol	ML_2	900	Oxid metalic
Fe, Hg, Nb, Ta, W, Zr	Puternic acide	Cupferon	ML_3	>1 000	Oxid metalic
Sb, Bi, Ga, Fe, Mo, Pd, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, pămînturi rare	Acid diluat	Cupferon	ML_3	>1 000	Oxid metalic
Al	Neutre	Cupferon	ML_3	>1 000	Oxid metalic
Cu, Cd, Ni	CH_3COOH	Acid antranilic	ML_2	<225	ML_2
Zn, Co, Pb	Neutre	Acid antranilic	ML_2	>1 000	Oxid metalic
Cu	NH_3	Benzoinoximă	ML	>1 000[b]	Oxid metalic
Cs, K, Rb, Ag, Tl	Acido-bazice	Tetrafenilborat de sodiu	ML	<250	ML
$Cr_2O_7^{-2}$, MnO_4^-, ReO_4^-, ClO_4^-	Acide	Clorură de tetrafenilamoniu	ML	<225	ML

[a] Stoechiometria complexului precipitat va depinde de sarcina cationului și de numărul său de coordinație.
[b] În unele cazuri, nu este necesară calcinarea la oxid metalic. Se poate utiliza o temperatură mai scăzută, caz în care forma sub care se cîntărește este un compex metal-ligand (L) cu stoechiometrie cunoscută.

Dacă un agent de precipitare organic este folosit în scopuri gravimetrice, el trebuie să aibă, totuși, proprietățile enunțate anterior și anume: reacție stoechiometrică, să se prezinte sub o formă ușor de filtrat și de cîntărit, să aibă o masă moleculară ridicată, să formeze un precipitat fără coprecipitări și să fie nehigroscopic. Deoarece produșii sînt covalenți, coprecipitarea nu prezintă o problemă la fel de dificilă ca în cazul precipitatelor anorganice.

În mod frecvent, chiar reactivul organic poate avea o solubilitate scăzută, deci precipitatul poate fi contaminat cu reactiv în exces. Majoritatea reactivilor organici conțin părți acide sau bazice care sînt numai parțial disociate. Această proprietate poate fi utilizată în mod avantajos în scopul selectivității, deoarece specii diferite vor precipita în diferite domenii de *p*H. Un dezavantaj al precipitatelor organice este că au o pronunțată tendință de flotare. În mod frecvent, au tendința să se lipească de sticlăria de laborator, prezentînd de asemenea și alte proprietăți de suprafață nedorite, deoarece precipitatele nu sînt umectate ușor de apă.

În multe cazuri, produsul reacției dintre un agent de precipitare organic și un cation sau anion nu se prezintă într-o formă adecvată pentru cîntărire. Atunci precipitatul este calcinat pînă la transformarea sa într-un produs reproductibil din punct de vedere stoechiometric. Dacă au fost precipitați ioni metalici, în mod frecvent, produsul de calcinare este un oxid.

În tabelul 7.2 sînt prezentați cîțiva dintre cei mai obișnuiți și mai selectivi agenți de precipitare organici. De asemenea, sînt incluse și cîteva scurte comentarii asupra aplicațiilor acestor reactivi.

Termobalanța. Încălzirea precipitatului, înainte de cîntărire, se face în trei scopuri: (1) îndepărtarea excesului de apă din precipitat; (2) vaporizarea electrolitului utilizat în soluția de spălare; (3) precipitatul să ajungă la masă constantă.

Deoarece temperaturile de încălzire variază de la un precipitat la altul (v. tabelele 7.1 și 7.2), este foarte important ca temperatura de calcinare să fie stabilită în mod exact. În acest scop, se poate utiliza o termobalanță. În forma sa cea mai simplă, acest instrument este format dintr-o balanță care are tasa pe care se așează materialul introdusă într-un cuptor, a cărui temperatură poate fi ridicată foarte încet (de exemplu cu o viteză de încălzire de 5°C/min, pînă la 1 000°C). În consecință, schimbările de masă ale probei (8—10 mg) sînt înregistrate în funcție de temperatură. Pe baza acestei relații dintre masă și temperatură este posibil să se vadă cînd are loc descompunerea.

Graficul obținut cu ajutorul termobalanței este numit termogramă sau curbă de piroliză. În fig. 7-4 sînt prezentate cîteva termograme.

Să considerăm curbele *C* și *D* din fig. 7-4. Pentru sarea de calciu sînt posibile patru temperaturi de calcinare în timp ce pentru sarea de magneziu sînt posibile numai trei. În ambele cazuri, prima treaptă de pierdere de masă se datorează pierderii apei de hidratare. Continuarea încălzirii MgC_2O_4 la peste 400°C conduce la o descompunere mai avansată și la pierderea CO și CO_2, formîndu-se MgO. În contrast cu acest fapt, CaC_2O_4 se descompune pas cu pas, formînd mai întîi $CaCO_3$ și apoi CaO, dacă temperatura este ridicată în continuare.

Termograma făcută pentru $MgNH_4PO_4$, prezentată în fig. 7-4 *E* arată o pierdere de masă pînă la 477°C, punct în care se formează $Mg_2P_2O_7$. Acest

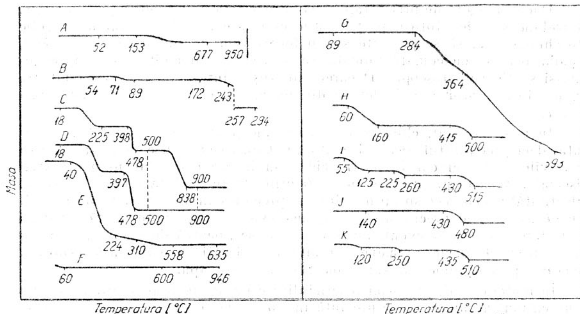


Fig. 7-4. Termograme pentru cîteva precipitate de interes analitic: (*A*). sulfat de bariu; (*B*) bis (dimetilglioximato) nichel (II); (*C*) oxalat de calciu; (*D*) oxalat de magneziu; (*E*) fosfat de magneziu și amoniu ($MgNH_4PO_4$); (*F*) clorură de argint; (*G*) tris (8-hidroxichinolinato) fier (III) [$Fe(C_9H_6ON)_3$]; (*H*) amoniu 12-molibdofosfat-HNO_3, spălat, uscat în aer; (*I*) amoniu 12-molibdofosfat-NH_4NO_3, spălat, uscat în aer; (*J*) amoniu 12-molibdofosfat HNO_3, spălat, uscat la etuvă; (*K*) amoniu 12-molibdofosfat NH_4NO_3, spălat, uscat la etuvă.

fapt ilustrează de ce $MgNH_4PO_4$ (format pentru determinarea gravimetrică a Mg) este transformat în $Mg_2P_2O_7$, formă ce poate fi cîntărită. Trebuie să se noteze că termograma nu reușește să indice o pierdere bine definită de NH_3 sau H_2O.

Termograma pentru AgCl (fig. 7-4 *F*) este lineară pentru un larg domeniu de temperatură, după ce mai întîi se pierde apa de absorbție. Fierul, care poate fi precipitat sub formă de complex 8-hidroxichinolină, în care o moleculă de fier se combină cu trei molecule de 8-hidroxichinolină, este stabil pînă la 284°C, sub forma de $Fe(C_9H_6OH)_3$ (v. fig. 7-4 *G*).

Continuarea încălzirii conduce la descompunerea complexului și dacă fierul trebuie să fie cîntărit sub formă de Fe_2O_3 atunci temperatura de calcinare trebuie să fie de peste 893°C.

Datorită spălării și manipulării precipitatului pot rezulta diferențe în procedeele de uscare, după cum se evidențiază în termogramele *H-K* din fig. 7-4. Formarea molibdofosfatului de amoniu este utilizată în mod obișnuit pentru determinarea gravimetrică a fosfatului. În cazul H, precipitatul spălat și uscat în aer pierde mai întîi apa, în domeniul cuprins pe palier prezentîndu-se sub forma $(NH_4)_2HP(Mo_3O_{10})\cdot H_2O$. Peste 415°C are loc o pierdere de masă suplimentară, atingîndu-se acum un alt palier corespunzător pentru $P_2O_5\cdot 24MoO_3$ care are o formă de cîntărire adecvată. Pentru precipitatul uscat în cuptor, în cazul J, pierderea inițială de apă nu este prezentă. În cazul precipitatelor spălate I și K, nu se observă nici o pierdere inițială de apă. Totuși, mai important este faptul că NH_4NO_3 este pierdut în domeniul 225—260°C, obținîndu-se $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, care, prin încălzire peste 510°C, se transformă într-un compus stoechiometric $P_2O_5\cdot 24MoO_3$.

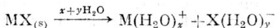
7.7. SOLUBILITATEA

În gravimetrie, solubilitatea este importantă deoarece reprezintă o măsură de natură cantitativă a procesului de precipitare. O solubilitate ridicată poate reprezenta diferența ca un proces să fie clasificat drept cantitativ sau necantitativ.

Ideea clasificării substanțelor, ca fiind solubile, parțial solubile sau insolubile este o noțiune relativă. Nici un electrolit, slab sau tare, nu este complet insolubil. De exemplu, solubilitatea AgCl este $1{,}3 \times 10^{-5}\ M$ sau 1,43 mg/l în cazul unor condiții experimentale bine definite. Dacă un precipitat de AgCl cîntărește aproximativ 1 g și volumul soluției de precipitare este de aproximativ 200 ml, în soluție va rămîne o cantitate de precipitat de AgCl de aproximativ 0,3 mg. Această cantitate este detectată cu greu cu ajutorul balanțelor analitice obișnuite. Pe măsură ce scade masa de AgCl, cantitatea ce rămîne în soluție devine mai semnificativă. Așadar, dacă dintr-o soluție de precipitat se încearcă izolarea a 10 mg, acest lucru nu se face prin procedee gravimetrice uzuale, dacă se urmăresc rezultate cantitative precise.

Solubilitatea $KClO_4$ în apă este de 2,04 g/100 ml, fiind clasificat drept parțial solubil. În consecință, nu este posibilă o determinare cantitativă a ionilor de potasiu prin precipitarea lor sub formă de $KClO_4$, într-un sistem apos. Solubilitatea rămîne destul de ridicată, chiar în cazul în care drept agent de precipitare se folosește o cantitate mare de soluție ionică de perclorat. Totuși, adăugarea unei mari cantități de etanol face ca solubilitatea să descrească, astfel încît de la un anumit punct, procedeul poate fi folosit în scopuri cantitative.

Solubilitatea sărurilor ionice. În general, compușii ionici prezintă cea mai mare solubilitate în solvenți polari, cum ar fi apa. Procesul de dizolvare are loc deoarece moleculele solventului polar au o forță de atracție suficientă pentru a scoate ionii din pozițiile pe care le ocupă în rețeaua cristalină. În timpul acestui proces ionii devin solvatați:



$$MX_{(s)} \xrightarrow{x+yH_2O} M(H_2O)_x^+ + X(H_2O)_y^-$$

Cu toate că anionii și cationii sînt reprezentați sub formă de ioni solvatați, atracția dintre moleculele de apă și ionii metalici este destul de slabă. Datorită faptului că moleculele de apă și ionii din soluție sînt într-o continuă și rapidă mișcare, numărul de molecule de apă corespunzător pentru un ion metalic tinde să fie variabil. Numărul mediu este cunoscut sub numele de număr de hidratare. În cristalele care sînt hidratate numărul moleculelor de apă este fix.

Solubilitatea compușilor covalenți. Solubilitatea compușilor covalenți depinde de caracteristicile structurale ale moleculei. Unii compuși au un caracter ionic, pe cînd alții au un caracter aproape covalent. Un vechi dicton din chimie spune că „substanțe asemănătoare dizolvă în mod asemănător". Esența acestei afirmații este că forțele dintre moleculele similare sînt comparabile cu cele dintre moleculele identice. Astfel, noile molecule le pot înlocui pe celelalte, dacă sînt similare. Forțele care țin împreună moleculele pot fi clasificate, în ordine crescătoare, după cum urmează: forțe London (forțe de atracție induse între dipoli), forțe de atracție între dipoli, forțe de atracție între ioni și dipoli și, în sfîrșit legătura de hidrogen.

Dacă un lichid rămîne sub această formă datorită legăturii de hidrogen, atunci o altă substanță, solidă sau lichidă, poate fi solubilă în acest lichid cu condiția să fie capabil să realizeze, de asemenea, o legătură de hidrogen. În mod similar, două substanțe diferite din fiecare din celelalte clase, pot forma soluții, cu condiția ca una dintre ele să servească drept solvent.

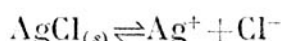
În gravimetrie este foarte important să se ia în considerație solubilitatea agentului de precipitare, mai ales cînd se folosesc agenți de precipitare organici. Dacă agentul de precipitare are o solubilitate limitată, precipitatul va fi contaminat cu exces de reactiv. Mulți dintre agenții de precipitare utilizați conțin grupuri de radicali acizi, astfel încît crește solubilitatea lor în apă sau în solvenți polari. În mod frecvent, solubilitatea unui reactiv folosit în scopuri analitice este mărită prin introducerea unui radical de acid sulfonic în moleculă.

Cunoscîndu-se care sînt factorii ce influențează solubilitatea, poate fi ales în mod adecvat un solvent sau un amestec de solvenți, sau poate fi mărită solubilitatea unui agent de precipitare prin modificarea sa structurală.

7.8. PRODUSUL DE SOLUBILITATE

Produsul de solubilitate (K_{ps}) poate fi utilizat în scopul deducerii condițiilor optime necesare pentru formarea și dizolvarea precipitatelor. Din aceste condiții fac parte mai multe variabile cum sînt: temperatura, pH-ul, concentrația agentului de precipitare, concentrația sării inerte și compoziția solventului.

În cazul clorurii de argint, relațiile pentru echilibru și pentru K_{ps} sînt:



$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

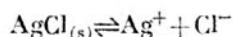
$$K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10} (M)^2 = [Ag^+][Cl^-]$$

La punctul de echilibru, în soluția saturată, reacțiile au loc în ambele sensuri. Ionii scapă de pe suprafața cristalului și intră în soluție, și în mod simultan ionii din soluție se depun pe suprafețele cristalului. Deși descrise într-o formă foarte simplificată, aceste reacții implică o cinetică complicată.

În mod frecvent, între produsul de solubilitate și solubilitate există o relație simplă. În aceste cazuri, cunoscînd produsul de solubilitate, se poate calcula solubilitatea sării și invers.

În cele ce urmează se dau cîteva exemple de calcul.

Exemplul 7.3. Să se calculeze solubilitatea molară a AgCl ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$)



$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10} \ (M)^2$$

Rezultă că:

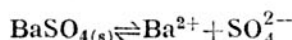
$$[Ag^+] = [Cl^-] = S \text{ (solubilitatea)}$$

și deci

$$1,8 \times 10^{-10} = S \cdot S$$

$$S = 1,34 \times 10^{-5} \ M$$

Exemplul 7.4. Cunoscind că solubilitatea $BaSO_4$ este de $1{,}14 \times 10^{-5}$ *F*, să se calculeze produsul de solubilitate.



$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = 1{,}14 \times 10^{-5}\ M$$

$$[SO_4^{2-}] = 1{,}14 \times 10^{-5}\ M$$

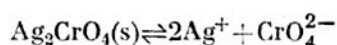
$$K_{ps} = [1{,}14 \times 10^{-5}][1{,}14 \times 10^{-5}]$$

$$K_{ps} = 1{,}30 \times 10^{-10}\ (M)^2$$

Folosind noțiunea de produs de solubilitate se poate trage concluzia că, dacă concentrația de Ag^+ și Cl^- este mai mică decît $1{,}34 \times 10^{-5}\ M$, nu se va forma nici un precipitat. Odată ce se ajunge la această concentrație, AgCl care se formează sau se adaugă va fi prezent sub formă de precipitat. Atunci cînd concentrația ionică depășește $1{,}34 \times 10^{-5}\ M$ (și temperatura rămîne constantă), soluția este suprasaturată.

Dacă se ia în considerare o serie de săruri, valoarea produsului de solubilitate nu indică întotdeauna care este cea mai solubilă dintre ele. Acest fapt este ilustrat prin următorul exemplu.

Exemplul 7.5. Să se calculeze solubilitatea molară pentru Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1{,}1 \times 10^{-12}$)



$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO^-_4] = 1{,}1 \times 10^{-12}\ (M)^3$$

$$[Ag^+] = 2S$$

rezultate din reacție

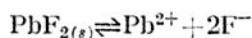
$$[CrO_4^-] = S$$

$$1{,}1 \times 10^{-12} = [2S]^2[S]$$

$$S = 6{,}5 \times 10^{-5}\ M$$

Cromatul de argint este mai solubil decît AgCl, deși prdusul său de solubilitate este mai mic decît al clorurii de argint. Posibilitatea de a deduce din punct de vedere calitativ o ordine a solubilităților, bazată pe compararea constantelor produselor de solubilitate, este posibilă numai în cazul electroliților ce prezintă același tip de valență.

Exemplul 7.6. O soluție saturată de PbF_2 în echilibru cu PbF_2 solidă are o solubilitate de 0,514 mg PbF_2/ml. Să se calculeze K_{ps} pentru PbF_2.



$$PbF_{2(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^-$$

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][F^-]^2$$

$$\frac{gPbF_2/l}{gPbF_2/mol} = \text{moli de } PbF_2/l$$

$$\frac{0{,}514\ g/l}{245\ g/mol} = 2{,}10 \times 10^{-3}\ \text{moli/l}$$

$$[Pb^{2+}] = 2{,}10 \times 10^{-3}\ M$$

$$[F^-] = 2 \times 2{,}10 \times 10^{-3}\ M$$

$$K_{ps} = [2{,}10 \times 10^{-3}][2 \times 2{,}10 \times 10^{-3}]^2$$

$$K_{ps} = 3{,}70 \times 10^{-8}\ (M)^3$$

Factorii care influențează produsul de solubilitate. Principalii factori care influențează K_{ps} sînt: temperatura, solventul și mărimea particulei.

Adeseori, o mărire a temperaturii conduce la o creștere a solubilității și a produsului de solubilitate. De exemplu, $PbCl_2$ ($K_{ps}=1{,}6\times10^{-5}$) este parțial solubil la temperatura camerei, dar se va dizolva în totalitate la temperatură ridicată. Cu toate acestea, sînt și excepții, unele săruri dizolvîndu-se cu pierdere de energie, solubilitatea și produsul lor de solubilitate micșorîndu-se sau schimbîndu-se ușor, odată cu creșterea temperaturii.

În fig. 7-5 se ilustrează efectul temperaturii asupra solubilității cîtorva săruri ce prezintă interes din punct de vedere analitic.

Direcția în care se schimbă solubilitatea, în funcție de temperatură, poate fi dedusă aplicînd principiul lui Le Chatelier.

Deoarece creșterea temperaturii reprezintă un stres (o influență exterioară), echilibrul dintre precipitat și ionii săi din soluție se va schimba după cum încălzirea soluției este endotermă (solubilitate crescută) sau exotermă (solubilitate scăzută).

Utilizarea unui solvent cu o constantă dielectrică scăzută va conduce în mod obișnuit, la o solubilitate scăzută.

Solubilitatea în apă a unei substanțe moderat insolubile este adeseori redusă prin adăugarea de alcool sau de alt solvent miscibil în apă. Efectul unui amestec de solvenți este arătat în fig. 7-6. Creșterea solubilității pentru Ni(II)-dimetilglioxină odată cu creșterea concentrației de alcool, este rezultatul(1) faptului că, compusul este covalent și (2) prezenței structurii organice a compusului.

Pe măsură ce descrește mărimea particulei, solubilitatea pare să crească. De fapt, nu crește decît viteza de dizolvare, aceasta nefiind o condiție de echilibru. Dacă soluția este lăsată mai mult timp pentru maturație, particulele mici se dizolvă în mod gradat și saturația se menține prin depunerea unei cantități echivalente de cristale mai mari. Așadar, cristalele mari cresc pe seama celor mici.

Efectul ionului comun. Dacă ionul de clor este adăugat, sub formă de clorură de potasiu, într-o soluție saturată de AgCl, asupra echilibrului sistemului intervine un stres. Ionul comun, ionul de clor, face ca echilibrul să se schimbe spre formarea de AgCl solid. Rezultatul evident este o reducere în concentrația ionului de argint din soluție. Dacă se mai adaugă KCl, con-

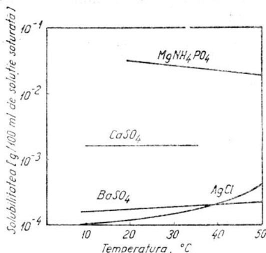


Fig. 7-5. Solubilitatea unor precipitate de interes analitic, în funcție de temperatură.

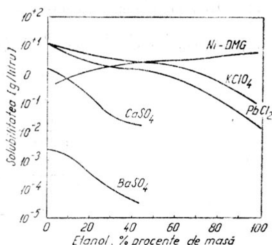
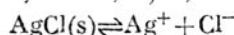


Fig. 7-6. Solubilitatea unor săruri în amestecuri apă-alcool (vezi referințele din fig. 7-5).

centraţia ionului de argint scade în continuare. Acest fapt reprezintă un exemplu al efectului ionului comun, iar mărimea efectului poate fi calculată cu ajutorul principiului produsului de solubilitate.

Exemplul 7.7. Să se calculeze solubilitatea AgCl în prezenţa unor soluţii de KCl cu următoarele concentraţii:

a) 0,0001 *F*; b) 0,1 *F*



$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}\ (M)^2$

a) $[Ag^+] = S$ (solubilitatea)

$[Cl^-] = 0,0001 + S$

$[S][0,0001 + S] = 1,8 \times 10^{-10}$

$S = 1,75 \times 10^{-6}\ M$

b) $[Ag^+] = S$

$[Cl^-] = 0,1 + S \cong 0,1$

$[S][0,1] = 1,8 \times 10^{-10}$

$S = 1,8 \times 10^{-9}\ M$

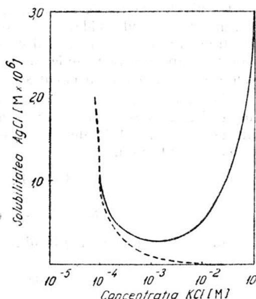


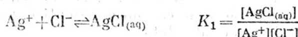
Fig. 7-7. Solubilitatea clorurii de argint în prezenţa unui ion commun (KCl). (------) Calculat şi (—) experimental.

Efectul ionului comun apare evident cînd această solubilitate este comparată cu solubilitatea determinată în absenţa ionului comun (v. exemplul 7.2). Trebuie notat, de asemenea, faptul că aproximarea făcută pentru $[Cl^-]$ în cazul (b) este rezonabilă, deoarece S este foarte mic. Aproximarea, care trebuie controlată întotdeauna, nu trebuie să fie utilizată în cazul (a).

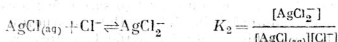
În fig. 7-7 se compară solubilitatea calculată pentru AgCl cu solubilităţile determinate în mod experimental în funcţie de concentraţia de KCl. Pe măsură ce creşte concentraţia de KCl, se ajunge la un punct în care solubilitatea reală creşte, în loc să scadă datorită efectului ionului comun. De exemplu, solubilitatea determinată în mod experimental pentru AgCl într-o soluţie de KCl 0,1 *F* este de aproximativ 3 000 ori mai mare decît valoarea calculată. Aşadar, efectul ionului comun nu trebuie aplicat fără discernămînt în procedeele gravimetrice. Cînd nu există date la îndemînă, un ghid folositor este de a nu utiliza ionul comun în soluţii de concentraţie mai mare de 0,1 *F* în exces.

Faptul că în fig. 7-7 curba de solubilitate calculată nu urmăreşte curba stabilită experimental, arată că sistemul nu este un sistem simplu în care să se formeze numai AgCl insolubil.

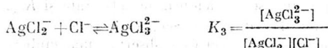
Trebuie să se ia în considerare patru etape adiţionale de echilibru:



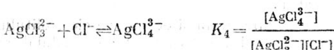
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(aq)} \qquad K_1 = \frac{[AgCl_{(aq)}]}{[Ag^+][Cl^-]}$$



$$AgCl_{(aq)} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^- \qquad K_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl_{(aq)}][Cl^-]}$$



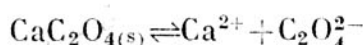
$$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-} \qquad K_3 = \frac{[AgCl_3^{2-}]}{[AgCl_2^-][Cl^-]}$$



$$AgCl_3^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_4^{3-} \qquad K_4 = \frac{[AgCl_4^{3-}]}{[AgCl_3^{2-}][Cl^-]}$$

La nivele mărite de KCl, fiecare din aceste specii are o importanță sporită, iar rezultatul evident este o solubilitate ridicată. Deoarece produsul de solubilitate cere concentrații de echilibru pentru ionul de argint și de clor, o interpretare exactă trebuie să țină seama de toate celelalte echilibre, ca de exemplu cele arătate în cazul sistemului argint-clor.

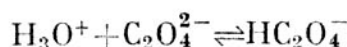
Formarea ionilor perechi și/sau hidroliza pot avea loc în alte sisteme simple. Dacă solutul este o sare a unui acid slab sau a unei baze slabe, solubilitatea va fi afectată de către pH. În cele ce urmează, se dă un exemplu al efectului pH-ului:



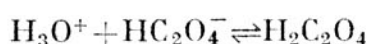
$$CaC_2O_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$K_{ps} = 4 \times 10^{-9}(M)^2 = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

Odată cu micșorarea pH-ului, asocierea va avea loc conform relațiilor:



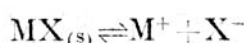
$$H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons HC_2O_4^-$$



$$H_3O^+ + HC_2O_4^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$$

Așadar, micșorarea pH-ului va conduce la creșterea solubilității CaC_2O_4 prin intermediul formării de $H_2C_2O_4^-$ și $H_2C_2O_4$.

Efectul sării diferite. O definiție exactă a produsului de solubilitate este dată în termeni de activitate. Așadar, pentru MX



$$MX_{(s)} \rightleftharpoons M^+ + X^-$$

expresia produsului de solubilitate este

$$K^\circ_{ps} = a_{M^+} a_{X^-}$$

unde K°_{ps} reprezintă constanta produsului de solubilitate exprimat prin activități.

Dacă se înlocuiesc activitățile, rezultă

$$K^\circ_{ps} = \gamma_M [M^+] \gamma_X [X^-]$$

și

$$K_{ps} = \frac{K^\circ_{ps}}{\gamma_M \gamma_X} = [M^+][X^-] \quad (7.6)$$

În ecuația (7.6), K_{ps} reprezintă produsul de solubilitate exprimat prin concentrații și este funcție de puterea ionică a soluției, puterea ionică fiind o măsură a conținutului ionic al soluției.

Creșterea concentrației unui ion diferit (o sare diferită este aceea ai cărei ioni nu sînt comuni cu ionii sării insolubile aflate în studiu), mărește solubilitatea precipitatului insolubil, conducînd astfel la o creștere a produsului de solubilitate. Dacă se cunosc coeficienții de activitate și K°_{ps}, se poate calcula solubilitatea unui ion diferit la o concentrație fixă.

Totuși, în general, acest efect este observat mai mult pe cale experimentală, decît prin calcul.

Solubilitatea va fi influențată și de sarcina electrolitului aflat în soluție. În mod experimental, s-a observat că se obține o solubilitate mărită pe mă-

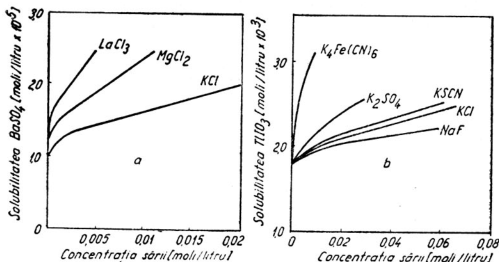


Fig. 7-8. Solubilitatea sulfatului de bariu (*a*) şi a iodatului de taliu (*b*) în prezenţa unor ioni diferiţi.

sură ce creşte sarcina electrolitului diferit. În fig. 7-8, *a* şi *b* sînt prezentate două exemple tipice.

Sarcina ionilor din precipitat influenţează, de asemenea, solubilitatea precipitatului în prezenţa unui electrolit diferit. De exemplu, solubilitatea $BaSO_4$ creşte mai rapid decît cea găsită pentru AgCl, pe măsură ce creşte concentraţia KNO_3. Acest fapt este ilustrat în fig. 7.9. În general, cu cît este mai mare sarcina ionilor precipitatului, cu atît mai mare este efectul ionului diferit asupra creşterii solubilităţii precipitatului.

Dintre toate calculele privind echilibrul, acelea ce implică produse de solubilitate sînt cele mai incerte, în special cînd sînt utilizate în forma lor cea mai simplă. Adeseori, pot fi implicate mai multe etape de echilibru (formarea complecşilor, hidroliza, formarea ionilor-perechi şi asocierea), pe cînd în alte sisteme, factorul determinant este puterea ionică. Se poate întîmpla să nu fie accesibile diferitele constante de echilibru pentru aceste reacţii. O altă complicaţie poate proveni din faptul că se descoperă că sînt implicate etape de echilibru ce nu au fost detectate anterior.

Valorile lui K_{ps}, la o putere ionică cunoscută, nu sînt accesibile pentru toate sistemele.

Adeseori, acele date pe care le avem la îndemînă nu acoperă şirul puterilor ionice întîlnite în metodele gravimetrice.

Din acest motiv, chimistul este pus în situaţia de a efectua cu bună ştiinţă calcule ce implică o eroare. Din fericire, în cazul majorităţii situaţiilor de rutină întîlnite în laborator, eroarea este mică. Pe de altă parte, există multe cazuri în care se cere o interpretare mai precisă a unui sistem chimic. Aşadar, formulele folosite trebuie să includă expresii care descriu diferitele echilibre precum şi efectul tăriei ionice. Pentru aceste situaţii, chimistul trebuie să anticipeze necesitatea de a determina produsul de solu-

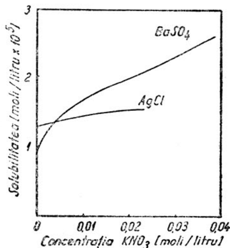


Fig. 7-9. Influenţa valenţei precipitatului asupra solubilităţii sale în prezenţa unui ion diferit.

bilitate la puterea ionică ce prezintă interes și să determine chiar diferitele constante de echilibru pentru toate etapele de echilibru ce sînt prezente.

7.9. EXEMPLE GRAVIMETRICE TIPICE

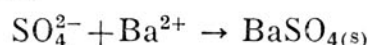
Există o largă varietate de procedee gravimetrice folositoare. În general, marea majoritate a acestora sînt folosite mai curînd pentru determinarea speciilor anorganice decît pentru speciile organice.

Procedeele gravimetrice consumă mult timp și nu pot fi automatizate. Pentru aceste motive, în domeniile în care sînt necesare analize repetate, au fost elaborate alte metode. În consecință, în analizele chimice și în controlul de calitate unde sînt determinate specii organice, în cazul analizelor de rutină, nu se întîlnesc procedee gravimetrice. Acest fapt este ilustrat prin cîteva exemple.

Conținutul total de proteine din ser poate fi determinat pe cale gravimetrică. În cadrul acestui procedeu, în proba de ser se adaugă acetonă. Conținutul total de proteine este precipitat, filtrat, spălat, uscat și cîntărit. Toate celelalte metode clinice depind de măsurarea unui anumit component de proteine. Colesterolul, determinat în mod frecvent în laboratoarele clinice, poate fi precipitat cu digitonină (un zahăr complex care formează o specie echimolară cu colesterolul) și apoi filtrat, spălat și cîntărit. Sodiul și potasiul biologic poate fi precipitat sub formă de acetat de sodiu uranil și zinc și respectiv de azotit de potasiu și cobalt.

Deși aceste metode au o bună precizie și acuratețe, nu sînt utilizate din cauza timpului necesar pentru fiecare determinare. Valoarea acestor procedee constă totuși în faptul că ele sînt folosite pentru etalonarea standardelor necesare în cazul metodelor care necesită mai puțin timp, precum și pentru a controla siguranța noilor metode elaborate. Pentru aceste motive, procedeele gravimetrice rămîn încă foarte valoroase.

Determinarea sulfului. Sulful este determinat cu ușurință prin precipitare sub formă de $BaSO_4$



$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_{4(s)}$$

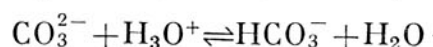
Procedeul poate fi folosit pentru un larg domeniu de concentrație a sulfului. Cu toate că reacția poate fi folosită și pentru determinarea ionului de bariu, principala sa aplicație o reprezintă analiza sulfului.

Procedeul experimental pentru determinarea sulfului este dat la sfîrșitul acestui capitol.

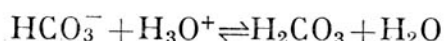
Plecînd de la produsul de solubilitate ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-10}$), se calculează solubilitatea, găsindu-se $1,14 \times 10^{-5}$ *M*. În procedeul experimental, solubilitatea este scăzută, datorită efectului ionului comun (ionul de bariu este adăugat în exces de circa 10%) și ridicată datorită prezenței acidului. De exemplu, în mod experimental s-a găsit că solubilitatea $BaSO_4$ este de 0,4 mg/100 ml în absența HCl și de 8,1 mg/100 în prezența HCl 1,0 *F*. Creșterea temperaturii pînă aproape de 100°C conduce la o creștere a solubilității de aproape 1,5 ori față de cea observată la temperatura camerei.

Un număr de alți anioni formează săruri de bariu insolubile și pot produce interferențe în determinarea sulfatului. Aceștia sînt AsO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, CO_4^{2-}, F^-, PO_4^{3-} și cîțiva anioni mai puțin comuni. Mulți dintre ei sînt anionii unor acizi slabi. Așadar, dacă soluția este acidulată, va avea loc o

asociere, reducînd astfel influența anionului. De exemplu, în prezența luiCO_3^{2-}, concentrația anionului CO_3^{2-} scade, odată cu micșorarea *p*H-ului, deoarece:



$$CO_3^{2-}+H_3O^+\rightleftharpoons HCO_3^-+H_2O$$



$$HCO_3^-+H_3O^+\rightleftharpoons H_2CO_3+H_2O$$

În acest fel, asocierea ce are loc, va depinde de concentrația ionului de hidroniu și de constanta K_a a acidului slab ce este format.

Dacă ionul de bariu este determinat prin precipitarea sulfatului, trebuie să fie absenți anumiți ioni metalici, deoarece ei formează, de asemenea, sulfați insolubili. Interferențele cele mai comune sînt Ag^+, Ca^{2+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} și Sr^{2+}. Aceste interferențe la fel ca și alți cationi sau anioni care interferă, pot fi înlăturate printr-o metodă de separare adecvată.

Mulți cationi și anioni sînt coprecipitați cu $BaSO_4$. În general, coprecipitarea cationilor multivalenți este cea mai mare și adeseori scăderea *p*H-ului soluției reduce coprecipitarea. Coprecipitarea NO_3^-, NO_2^- și ClO_3^- are loc într-o măsură destul de mare, pentru a garanta înlăturarea lor înaintea precipitării sulfatului.

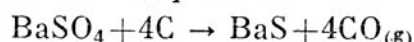
Pentru înlăturarea ionilor se pot utiliza cîteva procedee generale. De exemplu, ionii NO_3^-, NO_2^- și ClO_3^- sînt îndepărtați prin încălzire, în mediu de HCl. Unii cationi pot fi înlăturați înainte de precipitare, sub formă de carbonați sau hidroxizi. Totuși, trebuie să fie luate unele măsuri de precauție pentru ca, odată cu aceste precipitate, să nu se înlăture și sulfatul. În unele cazuri se modifică starea de oxidare. De exemplu, coprecipitarea Fe este redusă foarte mult prin schimbarea stării sale de oxidare de la 3^+ la 2^+. Un procedeu foarte util este de a transforma interferența produsă de cationi într-un complex stabil prin adăugarea unui agent de complexare (mascare) (v. cap. 15).

Ca urmare a studiului $BaSO_4$ microcristalin, se poate afirma că, coprecipitarea este produsă mai mult prin absorbția ionilor străini, decît prin acoperirea suprafeței exterioare. În general, coprecipitarea anionilor sub formă de săruri de bariu sau a cationilor sub formă de sulfați metalici urmează mecanismul indicat în subcapitolul privind coprecipitarea.

În cazul probelor complexe și pentru o exactitate cît mai mare trebuie să se controleze cu atenție o serie de factori experimentali ce influențează mărimea coprecipitării, cum sînt: concentrația ionilor străini, temperatura, ordinea în care sînt amestecați reactivii, ordinea relativă în care sînt adsorbiți diferiți ioni și tratamentul la care este supus precipitatul după formare.

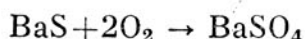
În mod obișnuit, precipitatul este filtrat printr-o hîrtie de filtru fină, care nu lasă cenușă. Filtrarea mai poate fi făcută și cu ajutorul unui creuzet Gooch sau a unui creuzet filtrant din porțelan. Dacă se utilizează hîrtie de filtru, aceasta este apoi transferată într-un creuzet de porțelan tarat unde hîrtia este uscată în mod gradat și eventual carbonizată și îndepărtată sub formă de CO_2 și vapori de H_2O.

Dacă acest lucru este făcut într-o atmosferă săracă în oxigen, carbonul din hîrtia de filtru va reduce $BaSO_4$ la BaS.



$$BaSO_4+4C \rightarrow BaS+4CO_{(g)}$$

Pe măsură ce carbonul este eventual îndepărtat sub formă de CO_2, oxigenul din atmosferă va reoxida BaS la $BaSO_4$.



$$BaS+2O_2 \rightarrow BaSO_4$$

Cu toate acestea, dacă nu există suficient oxigen sau dacă reducerea are loc într-o măsură mai mare, este bine ca precipitatul răcit să fie tratat cu o

picătură de H_2SO_4 concentrat și apoi reîncălzit. În acest fel, H_2SO_4 oxidează BaS, iar excesul de H_2SO_4 este îndepărtat la temperatură ridicată.

$$BaS + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2S$$

$BaSO_4$ este uscat, la masă constantă, într-un cuptor cu muflă sau cu un arzător tip Meerker. În cazul procedeelor clasice, se dau următoarele indicații: creuzetul este încălzit pînă la roșu și se menține apoi la această temperatură timp de o oră. Din termograma prezentată în fig. 7.4 se poate vedea că odată cu creșterea temperaturii are loc o ușoară pierdere de masă. Aceasta se datorează pierderii apei de adsorbție.

Calcinarea $BaSO_4$, la masă constantă, trebuie să se facă la o temperatură de cel puțin 800°C (de preferat peste 950°C).

La începutul prezentării determinării sulfului, s-a presupus că în probă acesta este prezent sub formă de anion de sulfat. Mulți compuși conțin însă S în alte forme de oxidare. Aplicarea metodei prezentate pentru determinarea sulfului din astfel de probe necesită oxidarea acestuia la starea de oxidare 6^+ (SO_4^{2-}). După ce s-a executat acest lucru, procedeul de determinare a S este același ca și în cazul în care proba ar fi conținut de la început S sub formă de sulfat.

Determinarea nichelului sub formă de Ni-DMG. Dintre agenții de precipitare organici, dimetilglioxima prezintă un grad înalt de selectivitate. În soluții acide este precipitat numai Pd^{2+}, în timp ce în soluții bazice slabe este precipitat Ni^{2+}. Alți ioni metalici cum sînt Co^{2+}, Cu^{2+} și Zn^{2+} formează complecși solubili. Insolubilitatea complecșilor de Pd^{2+} și Ni^{2+} în comparație cu complecșii de Co^{2+}, Cu^{2+} și Zn^{2+} se datorează structurii complexului. Studiile de difracție efectuate cu raze X au arătat că complexul de Ni^{2+} este planar și că atomii de nichel din moleculele vecine sînt așezați unul peste altul (la 3,25 Å), în linie, formînd unghiuri drepte cu planul moleculelor. Așadar, deși slabă, în molecule există o legătură între atomii de Ni. În contrast cu acest fapt, structura complexului de Cu^{2+}, arată că atomii de cupru sînt aliniați deasupra unui atom de oxigen (Cu—O, 2,43 Å) și că partea organică a complexului este așezată în mod paralel. Complexul de Pd^{2+} cu DMG este similar cu complexul de Ni^{2+}. Această configurație cristalină este ilustrată în fig. 7.10. Alte proprietăți ale complexului Ni-DMG sînt prezentate în cap. 15.

Fig. 7-10. Structura cristalină a complexului nichel-dimetilglioximă.

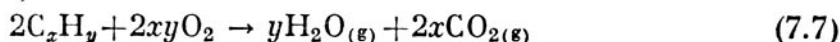
Procedeul pentru determinarea gravimetrică a Ni^{2+} este foarte direct. O soluţie de DMG, 1% în greutate, este adăugată într-o soluţie acidulată de Ni^{2+}, care este apoi alcalinizată cu NH_3.

Precipitatul, care de obicei nu are coprecipitări, este apoi lăsat să se matureze o oră la 60°C, pentru a creşte mărimea cristalelor. După răcire, precipitatul este filtrat printr-un creuzet de sticlă (se poate utiliza şi un creuzet Gooch), uscat la 100—120°C şi cîntărit sub formă de Ni-DMG $[Ni(C_8H_{14}O_4N_4)]$.

Precipitatul are o culoare roşu-carmin şi un aspect alunecos şi voluminos. Din acest ultim motiv se folosesc doar mici cantităţi de Ni^{2+}. O termogramă tipică este prezentată în fig. 7.4. Din termogramă se poate trage concluzia că stoechiometria precipitatului corespunzînd $Ni(C_8H_{14}O_4N_4)$ este stabilă între 80 şi 170°C. Peste această temperatură are loc descompunerea porţiunii organice a moleculei.

Determinarea carbonului şi hidrogenului. Numărul total al determinărilor executate pentru C şi H poate depăşi toate celelalte combinaţii. Pe scurt, din analizele de C şi H este posibil să se stabilească stoechiometria compusului şi raportul empiric al atomilor compusului. Aceste date, combinate cu alte măsurători fizice şi chimice, permit chimistului să caracterizeze substanţa respectivă. În general, aceste informaţii se obţin pe o probă cîntărind circa 10 mg.

Microdeterminarea se bazează pe sistemul de combustie Pregl şi reprezintă un exemplu de metodă gravimetrică în care sînt cîntăriţi produşii volatili. Această metodă implică descompunerea substanţei într-un curent de oxigen, în prezenţa unor catalizatori



$$2C_xH_y + 2xyO_2 \rightarrow yH_2O_{(g)} + 2xCO_{2(g)} \quad (7.7)$$

Aparatul Pregl poate fi împărţit în trei secţiuni: (1) cataliza oxidantă, (2) colectarea şi cîntărirea apei şi bioxidului de carbon şi (3) controlul şi trecerea oxigenului.

În fig. 7-11 se prezintă o schemă tipică pentru aparatul Pregl, în care acesta este separat în părţile sale.

Proba este plasată într-o mică nacelă, introdusă într-un tub de combustie, vaporizată prin încălzire şi descompusă într-un curent lent de oxigen trecut prin tubul de combustie. Drept catalizator se foloseşte un amestec de oxid de cupru şi cromat de plumb. Pentru îndepărtarea produşilor de oxidare ai sulfului şi halogenilor se adaugă argint metalic, iar pentru îndepărtarea produşilor de oxidare ai azotului se adaugă bioxid de plumb sub formă de granule. Partea notată cu D serveşte pentru uscarea oxigenului şi îndepărtarea gazelor interferate în curentul de oxigen.

Apa şi bioxidul de carbon sînt împinse de oxigen din tubul de combustie în tuburile de cîntărire J şi K (fig. 7.11). În tubul J apa este absorbită de o substanţă higroscopică de obicei $Mg(ClO_4)_2$, în timp ce, în tubul K, bioxidul de carbon este adsorbit de un amestec de NaOH—azbest cunoscut sub numele de „ascarit". Dacă s-ar folosi o ordine inversă, în tubul pentru CO_2 s-ar adsorbi atît CO_2 cît şi H_2O. Greutatea fiecărui tub ce conţine umplutura este de ordinul a 6—10 g. Pentru a determina cantitatea de apă şi de bioxid de carbon din probă, fiecare tub este cîntărit înainte şi după adsorbţie.

Pentru a obţine rezultate precise şi exacte este necesar ca mînuirea şi cîntărirea tuburilor cu H_2O şi CO_2 să se facă cu multă atenţie întrucît creşterea în greutate va fi în domeniul 1...20 mg, în funcţie de mărimea probei şi conţinutul de C şi H. Precizia va depinde de cîntărirea probei şi de tipul microbalanţei; precizia cea mai bună se obţine cu ajutorul balanţelor micro-

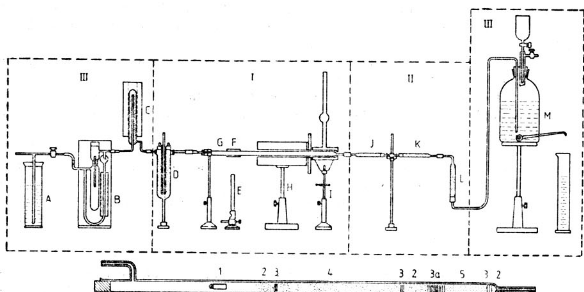


Fig. 7-11. Aparat de combustie tip Pregl și modul de umplere a tubului de combustie:
A — regulator de presiune; *B* — debitmetru; *C* — preîncălzitor; *D* — tub sub formă de U; *E* — arzător Bunsen; *F* — manșon de nichel; *G* — tub de combustie; *H* — cuptor electric; *I* — mojar de încălzire; *J* — tub pentru absorbția apei; *K* — tub pentru absorbția bioxidului de carbon; *L* — tub de uscare; *M* — sticlă tip Mariotte. Umplerea tubului de combustie: *1* — nacela pentru probă; *2* — sîrmă de argint *3* — dop de azbest; *3 a* — dop de azbest pentru strangulare; *4* — amestec de oxid de cupru-cromat de plumb; *5* — granule de bioxid de plumb.

analitice speciale. Chiar cu aceste balanțe este necesar să se stabilească un mod de lucru ce trebuie urmat cu scrupulozitate. De exemplu, tuburile de sticlă sînt șterse în mod uniform cu o piele de căprioară, întotdeauna de același număr de ori și în aceeași direcție. De asemenea, trebuie controlat timpul dintre ștergerea și cîntărirea tuburilor.

Ca sursă de oxigen se folosește un rezervor cu oxigen, iar elementele *A*, *B*, *C* și *M* au importanta funcție de a menține un debit precis de oxigen.

În ultimii ani, pentru determinarea CO_2 și H_2O a fost utilizată cromatografia gazelor (cap. 24). Această metodă nu este tot atît de exactă ca metoda gravimetrică, în schimb rezultatele sînt obținute mult mai rapid.

7.10. PRECIPITAREA OMOGENĂ

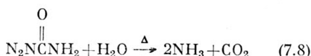
În stare suprasaturată, cînd sînt combinate o soluție de precipitare și o soluție ce conține proba de analizat, va avea loc o precipitare. Formarea de cristale neregulate și coprecipitarea nu pot fi evitate în întregime, chiar dacă se folosește o agitare rapidă, iar soluțiile, foarte diluate, sînt adăugate încet.

Un mijloc de a menține un grad de suprasaturație foarte scăzut este de a genera condiții de precipitare „in situ". Datorită acestui procedeu, numit precipitare omogenă, nu va apare nici un domeniu de suprasaturație locală și deci suprasaturația este neglijabilă. Rezultatul evident este formarea unor cristale mari, aproape perfecte și lipsite de coprecipitări.

Pentru realizarea condițiilor de precipitare sînt utilizate două procedee diferite. În cadrul primului, vor fi adăugați reactivi care vor provoca mărirea sau micșorarea *p*H-ului soluției „in situ".

În al doilea caz, agentul de precipitare va fi generat încet, prin intermediul unei reacții de hidroliză sau de sinteză.

Pentru a schimba pH-ul soluției pot fi utilizate cîteva reacții diferite. Unul din cele mai bune mijloace de a mări pH-ul este reacția de hidroliză a ureii (H_2NCONH_2):



$$H_2N\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta} 2NH_3 + CO_2 \qquad (7.8)$$

Utilizînd această reacție, mulți ioni metalici diferiți pot fi precipitați sub formă de hidroxid. De exemplu, pentru a precipita Al^{3+} sub formă de hidroxid, ureea este adăugată într-o soluție acidulată de Al^{3+}. Pe măsură ce soluția este încălzită, ureea hidrolizează, eliberînd NH_3 care neutralizează ionul de hidroniu din soluție și Al^{3+} precipită sub formă de hidroxid, cînd se atinge un pH de circa 4,1. Alți ioni metalici sînt precipitați în același mod. Un avantaj este dat în plus, de faptul că precipitatul este mai dens, mai mare și mai ușor de filtrat. Adeseori, cele mai bune condiții de precipitare includ prezența ionului de sulfat sau succinat, atunci cînd produsul de precipitare este un sulfat bazic sau, respectiv, un succinat.

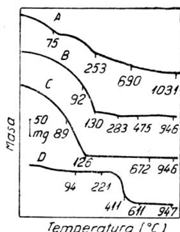


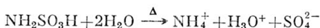
Fig. 7-12. Termograme pentru hidroxid de aluminiu precipitat în diferite condiții:
A — amoniac în soluție apoasă; *B* — amoniac gazos; *C* — uree; *D* — uree/acid succinic.

Alte reacții folosite pentru mărirea pH-ului sînt hidroliza acetamidei, cianatului de potasiu sau hexametilentetraminei.

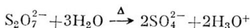
Termograma prezentată în fig. 7-12 ilustrează îmbunătățirea formei cristaline, în cazul precipitării omogene a Al^{3+}, sub formă de hidroxid, față de precipitarea convențională.

Pierderea de masă corespunde pierderii apei la transformarea $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ în Al_2O_3. În cazul precipitării, în condițiile furnizate de soluția de amoniac, pentru precipitatul de aluminiu gelatinos hidratat se observă o pierdere de masă graduală. Cînd aluminiul este precipitat în mod omogen, pierderea de masă este mai uniformă și stoechiometria mult mai clar definită, formîndu-se un precipitat mult mai bine definit din punct de vedere cristalin. Căderea accentuată prezentată de curba *D* se datorează descompunerii succinatului. Termogramele relevă de asemenea faptul că, pentru precipitatele de aluminiu omogene, se atinge mult mai ușor o temperatură de calcinare corespunzătoare.

Pentru micșorarea pH-ului sau pentru a genera ioni de sulfat necesari precipitării ionului de bariu, se poate folosi hidroliza acidului sulfonic sau a persulfatului de potasiu:



$$NH_2SO_3H + 2H_2O \xrightarrow{\Delta} NH_4^+ + H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

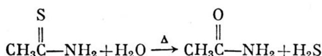


$$S_2O_7^{2-} + 3H_2O \xrightarrow{\Delta} 2SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

Pentru producerea anionilor care formează precipitatele cu ionii metalici în condiții de precipitare omogenă se dovedește foarte folositoare hidroliza esterilor. În plus, această hidroliză reprezintă și o metodă pentru micșorarea pH-ului soluției. Exemple tipice sînt reprezentate de producerea omogenă

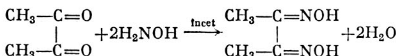
a sulfatului, fosfatului și oxalatului, în condițiile hidrolizei dimetilsulfatului, trimetilfosfatului și respectiv, dimetiloxalatului.

Pentru precipitarea omogenă a precipitatelor de sulf se folosește hidroliza tioacetamidei:



Această reacție este folosită în mod frecvent în schemele de analiză calitativă, eliminîndu-se în acest mod colectarea H_2S sub formă gazoasă.

Un exemplu tipic, în care agentul de precipitare este produs prin intermediul sintezei, este prepararea „in situ" a dimetilglioximei:



Pe măsură ce DMG este produsă în mod omogen, ea formează cu ionul de nichel un precipitat cristalin bine definit și ușor de filtrat. În tabelul 7.3 se prezintă alți reactivi ce își au aplicații în precipitarea omogenă.

Tabelul 7.3. **Precipitări din soluții omogene**

Precipitatul	Reactivul	Elementul precipitat
Hidroxid	Uree	Al, Ga, Th, Fe(III), Sn, Zr,
	Acetamidă	Ti
	Chelat metalic și H_2O_2	Fe(III)
Fosfat	Trietilfosfat	Zr, Hf
	Uree	Mg
Oxalat	Dimetil sau dietiloxalat	Th, Ca, Am, Ac, pămînturi rare, Mg, Zn, Ca
Sulfat	Uree și oxalat	Ca
	Dimetilsulfat	Ba, Ca, Sr, Pb
	Acid sulfamic	Ba, Pb, Ra
	Persulfat de amoniu	Ba
Sulfit	Tioacetamidă	Pb, Sb, Bi, Mo, Cu, As, Cd, Sn, Hg, Mn
Iodat	Iodură și clorat	Th, Zr
	Periodat și etilendiacetat	Th, Fe(III)
	Ce(III) și bromat	Ce(IV)
Carbonat	Tricloracetat	Pămînturi rare, Ba, Ra
Cromat	Uree și bicromat	Ba, Ra
	Cr (III) și bromat	Pb
Clorură	Complex de Ag și amoniu și β-hidroxietilacetat	Ag
Dimetilglioximă	Uree și chelat metalic	Ni
8-Hidroxichinolină	Uree și chelat metalic	Al
Fluorură	Acid fluoroboric	La

7.11. CALCULE

Exemplul 7.8. O probă de aluminat $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ conține numai impurități inerte și cîntărește 0,9247 g. După dizolvare, aluminiul este precipitat sub formă de complex

Al^{3+}-8-hidroxichinolină [$Al(C_9H_6NO)_3$]. Precipitatul este filtrat, spălat și calcinat pînă la Al_2O_3 care a cîntărit 0,09170 g. Să se calculeze Al % și S % din probă.

(a)
$$Al\,\% = \frac{\text{masa } Al_2O_3 \times \dfrac{2Al}{Al_2O_3} \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$Al\% = \frac{0{,}09170\ g \times \dfrac{2 \times 26{,}98}{102{,}0} \times 100}{0{,}9237\ g} = 5{,}252\,\% = 5{,}25\,\%$$

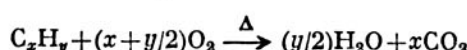
(b) Pornind de la stoechiometria aluminiului, 2Al sînt stoechiometrici cu 4S; așadar:

$$S\,\% = \frac{\text{masa } Al_2O_3 \times \dfrac{4S}{Al_2O_3} \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$S\,\% = \frac{0{,}09170\ g \times \dfrac{4 \times 32{,}06}{102{,}0} \times 100}{0{,}9237\ g} = 12{,}48\,\%$$

Exemplul 7.9. Un compus organic care a fost purificat prin recristalizări și avînd un punc- de topire de 121—122°C, a fost oxidat în aparatul de combustie din fig. 7.11.

Masa probei, masa tubului umplut cu $Mg(ClO_4)_2$ și masa tubului cu Ascarit au fost detert minate cu o microbalanță* fiind de 4,432 mg; 30,148 mg și respectiv 104,710 mg. Să se calculeze H % și C % din probă, știind că, după combustie, tubul cu $Mg(ClO_4)_2$ și tubul cu Ascarit au cîntărit 32,616 mg și respectiv 115,307 mg.



$$C_xH_y + (x + y/2)O_2 \xrightarrow{\Delta} (y/2)H_2O + xCO_2$$

Tubul cu $Mg(ClO_4)_2$	
masa tubului + H_2O	= 32,616 mg
masa tubului	= 30,148 mg
masa H_2O	= 2,468 mg

Tubul cu Ascarit	
masa tubului + CO_2	= 115,307 mg
masa tubului	= 104,710 mg
masa CO_2	= 10,597 mg

$$H\,\% = \frac{\text{masa } H_2O \times \dfrac{2H}{H_2O} \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$H\,\% = \frac{2{,}468\ mg \times \dfrac{2 \times 1{,}008}{18{,}02} \times 100}{4{,}432\ mg}$$

$$H\,\% = 6{,}23\,\%$$

$$C\,\% = \frac{\text{masa } CO_2 \times \dfrac{C}{CO_2} \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$C\,\% = \frac{10{,}60\ mg \times \dfrac{12{,}01}{44{,}01} \times 100}{4{,}432\ mg}$$

$$C\,\% = 65{,}27\,\%$$

7.12. ÎNTREBĂRI

1. Să se enumere etapele esențiale într-un procedeu gravimetric tipic.
2. Care din etapele din întrebarea 1 este esențială, atunci cînd principalul scop este purificarea probei?
3. Să se definească termenul de factor gravimetric și să se descrie modul în care este el utilizat.
4. Cum trebuie să fie un factor gravimetric: mare sau mic? De ce?

* Masele pot fi înregistrate pînă la 0,001 mg pe o oscilație liberă a microbalanței, utilizînd valoarea de sensibilitate a balanței.

5. Scrieţi factorii gravimetrici pentru fiecare din următoarele substanţe utilizînd formulele chimice pentru masele moleculare:

Substanţa cîntărită	Substanţa căutată	Substanţa cîntărită	Substanţa căutată
a) $AlPO_4$	Al	e) Fe_2O_3	Fe_3O_4
b) $AlPO_4$	Al_2O_3	f) $KClO_4$	Cl_2
c) $Mg_2P_2O_7$	P_2O_5	g) $BiOCl$	Bi_2O_3
e) Fe_2O_3	Fe	h) $CaCO_3$	CO_2

6. Care este diferenţa dintre forma de precipitare şi cea de cîntărire?
7. Care este diferenţa dintre „masa constantă" şi „masă absolută"?
8. Să se descrie stadiile care au loc la formarea unui precipitat.
9. Care este diferenţa dintre un coloid şi un nucleu?
10. De ce este bine să existe posibilitatea determinării structurii cristalului?
11. Ce fel de informaţii despre o substanţă pot fi furnizate de structura sa cristalină?
12. Ce este maturaţia şi care este rolul său?
13. Să se enumere tipurile de coprecipitare.
14. Să se arate cum poate fi utilizată coprecipitareain mod avantajos.
15. Ce este suprafaţa de adsorbţie? Cum poate fi ea redusă la minimum? Cum poate fi mărită?
16. De ce este dificil să se filtreze un precipitat gelatinos?
17. Care sînt avantajele şi dezavantajele agenţilor de precipitare organici, în comparaţie cu agenţii de precipitare anorganici?
18. Să se compare solubilitatea compuşilor organici şi anorganici în apă şi în etanol. De ce există această diferenţă?
19. Să se scrie expresia produselor de solubilitate pentru următoarele substanţe:

a) CaF_2	e) Ag_2CrO_4
b) $Mg_2P_2O_7$	f) $Ca_3(PO_4)_2$
c) $AlPO_4$	g) Cu_2S
d) $Mg(OH)_2$	h) HgS

20. Care sînt factorii ce influenţează constanta produsului de solubilitate?
21. Care sînt factorii ce influenţează solubilitatea unei săruri „insolubile"?
22. Să se facă diferenţa dintre concentraţie şi puterea ionică.
23. Să se scrie ecuaţiile care ilustrează modul în care poate fi eliminat PO_4^{3-}, atunci cînd este o interferenţă în cazul determinării gravimetrice a sulfatului.
24. Care este etapa chimică ce trebuie inclusă în determinarea gravimetrică a sulfului dintr-un minereu de sulfuri, prin metoda sulfatului de bariu?
25. De ce $Ba(NO_3)_2$ nu este utilizată ca soluţie de precipitare pentru sulfat?
26. Ce s-ar putea întîmpla dacă un complex Ni-DMG ar fi încălzit la 1 000°C? Să se scrie o reacţie pentru acest lucru.
27. De ce se utilizează alcoolul, ca solvent la prepararea reactivului DMG?
28. Să se explice de ce în amestecurile de alcool-apă, creşte solubilitatea Ni-DMG odată cu creşterea concentraţiei de alcool, în timp ce solubilitatea $BaSO_4$ descreşte.
29. Să se enumere sursele de eroare posibile la determinarea C şi H prin metoda Pregl.
30. De ce tubul cu $Mg(ClO_4)_2$ este plasat înaintea tubului cu Ascarit în trenul de combustie prezentat în fig. 7.11?
31. Să se explice următoarea afirmaţie: „Structura unui compus ce conţine C şi H nu poate fi dedusă din determinarea C% şi H%.
32. Ce este precipitarea omogenă şi la ce foloseşte aceasta?
33. Să se scrie reacţiile de hidroliză pentru fiecare din următoarele substanţe:
a) $(CH_3CH_2O)_3PO$
b) $(CH_3O)_2SO_2$
c) $(CH_3O)_2C_2O_2$

7.13. PROBLEME

1. Plecînd de la produsul de solubilitate, să se calculeze solubilitatea pentru fiecare din substanţele următoare (pentru valorile K_{ps} vezi anexa II).

*a. AgI	c. $Pb(IO_3)_2$	e. $Ca_3(PO_4)_2$	g. $Pb_3(PO_4)_2$
*b. MgF_2	d. Ag_2CrO_4	f. CdS	h. Hg_2Cl_2

* Pentru problemele marcate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrşitul cărţii.

2. Să se calculeze produsele de solubilitate, pornind de la solubilitatea fiecăreia din substanțele următoare:

*a. 3,205 g $TlCl$ per 1 000 ml

*b. 8,510 mg $Mg(OH)_2$ per 1 000 ml

c. $6{,}41 \times 10^{-4}$ mmoli/litru PbI_2

d. 26,05 mg Ag_2SO_4 per 50 ml

*e. 60,6 mg Ag_3PO_4 per 100 ml

f. 0,167 mg AgSCN per 1 000 ml

3. Să se calculeze concentrația de Ca^{2+}:

a. în 1,000 litri de soluție saturată de CaF_2 și

*b. după adăugarea a 0,1 moli NaF.

4. Să se calculeze concentrația de SO_4^{2-}:

*a. în 500 ml de soluție saturată de Ag_2SO_4 și

*b. după adăugarea a 0,1 moli de $AgNO_3$ în soluția de la pct. a.

5. Să se calculeze concentrația în ppm pentru Bi^{3+}:

*a. în 1,000 litri de soluție saturată de Bi_2S_3 și

b. după adăugarea a 0,1 moli de Na_2S în soluția de la punctul a.

6. Să se calculeze concentrația de Ag^+ în soluție, sub formă de $mgAg^+/ml$, dacă se amestecă 25,0 ml de $AgNO_3$ 0,1230 *F* și 75,0 ml de NaCl 0,04100 *F*.

7*. Dacă se amestecă 150 ml de $AgNO_3$ 0,0250 *F* și 50 ml de Na_3PO_4 0,0250 *F*, să se calculeze concentrația de Ag^+ și PO_4^{3-} din soluție, în mg/ml.

8. Care din următoarele soluții conține mai mulți ioni de argint: o soluție saturată de AgCl sau de $Ag_2Cr_2O_7$?

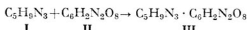
9. Dacă într-o soluție care are o concentrație de 0,1 *F* în ioni de clor și 0,1 *F* în ioni de brom se adaugă o soluție de $AgNO_3$, care dintre ioni va precipita mai întîi?

10*. O probă de 1,0000 g minereu de zinc a fost dizolvată, zincul a fost precipitat sub formă de fosfat și cîntărit sub formă de $Zn_2P_2O_7$. Să se calculeze procentul de Zn din probă, dacă $Zn_2P_2O_7$ a cîntărit 0,6611 g.

11. O probă de 1,1000 g de piatră de var a fost dizolvată, calciul precipitat sub formă de oxalat și cîntărit sub formă de CaO. Să se calculeze procentul de $CaCO_3$ din probă, dacă CaO a cîntărit 0,5110 g.

12. Tetrafenilboratul de sodiu, $NaB(C_6H_5)_4$, este un precipitant utilizat pentru potasiu. Care este procentul de K_2O dintr-un fertilizant, atunci cînd dintr-o probă de 0,4315 g se obțin 0,1880 g de $KB(C_6H_5)_4$.

13*. Într-unele preparate farmaceutice, histamina **(I)** poate fi determinată prin precipitare cu acid nitranilic **(II)**:



$$\underset{\textbf{I}}{C_5H_9N_3} + \underset{\textbf{II}}{C_6H_2N_2O_8} \rightarrow \underset{\textbf{III}}{C_5H_9N_3 \cdot C_6H_2N_2O_8}$$

Dacă o tabletă cîntărește 0,9711 g și precipitatul **(III)** cîntărește 0,0899 g, să se calculeze conținutul de histamină, în mg per tabletă.

14*. În laboratoarele clinice, sodiul din ser poate fi determinat prin precipitare sub formă de $NaZn(UO_2)_3(CH_3CO_2)_9 \cdot 9H_2O$.

Dacă s-a luat 1,00 ml de ser și după tratamentul adecvat s-au obținut 0,2153 g de $NaZn(UO_2)_3(CH_3CO_2)_9 \cdot 9H_2O$ (1592) să se calculeze conținutul de Na, în mg per ml de ser.

15. Care este masa lui U în precipitatul din problema 14.

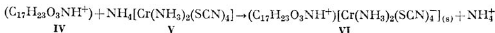
16*. O probă de 0,6159 g de clorură de bariu dihidratată impură, a cîntărit 0,5401 g după ce a fost uscată la 250°C. Să se calculeze H_2O % din probă.

17*. O probă de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ce conține numai impurități inerte, cîntărește 1,1610 g. După dizolvare, fierul este oxidat, precipitat sub formă de complex Fe^{3+}-8-hidroxichinolină, $[Fe(C_9H_6NO)_3]$, filtrat și calcinat la Fe_2O_3. Să se calculeze S % din probă, dacă Fe_2O_3 cîntărea 0,2120 g.

18. Utilizînd datele din problema 17, să se calculeze conținutul de fier din probă, sub formă de Fe_3O_4.

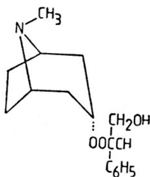
19. O probă de fertilizant de 1,2510 g a fost dizolvată și fosforul a fost precipitat sub formă de $MgNH_4PO_4$. Precipitatul a fost colectat, calcinat la $Mg_2P_2O_7$ și cîntărit obținîndu-se 0,2612 g. Să se calculeze conținutul de fosfor, sub formă de P_2O_5%.

20*. Sulfatul de atropină, **IV**, un alcaloid care este utilizat drept anticolinergic, poate fi determinat pe cale gravimetrică prin precipitare cu tetratiocianodiamonocromat de amoniu, cunoscut sub numele de sarea lui Reinecke, **V**,

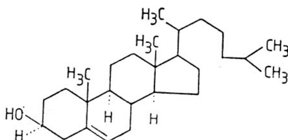


$$\underset{\textbf{IV}}{(C_{17}H_{23}O_3NH^+)} + \underset{\textbf{V}}{NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]} \rightarrow \underset{\textbf{VI}}{(C_{17}H_{23}O_3NH^+)[Cr(NH_3)_2(SCN)_4^-]_{(s)}} + NH_4^+$$

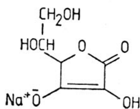
Dacă sulfatul de atropină impur cîntărea 0,8186 g şi precipitatul, VI, cîntărea 1,2040 g, să se calculeze conţinutul de atropină % ($C_{17}H_{23}O_3N$), IV A, din probă.



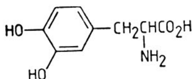
IVA



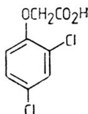
VII



VIII



IX



X

21. Pentru a se confirma puritatea unei probe de colesterol ($C_{27}H_{46}O$), utilizată drept standard pentru determinarea colesterolului, **(VII)**, din sînge, s-au utilizat o serie de teste fizice şi chimice. O parte din aceste măsurători, incluzînd determinarea C, H şi O (prin diferenţă), s-au efectuat utilizînd trenul de combustie din fig. 7.11. Proba cîntărea 6,415 mg. Tubul cu $Mg(ClO_4)_2$ cîntărea 112,162 mg înainte şi 35,330 mg, după combustie, în timp ce tubul cu Ascarit cîntărea 28,415 mg înainte şi 131,804 mg după combustie. Să se compare conţinuturile de C%, H% şi O% găsite în laborator cu conţinuturile reale de C%, H% şi O%.

22. Conţinutul de sodiu din ascorbatul de sodiu, **VIII** (acidul ascorbic este vitamina C iar sărurile sale, la fel ca şi acidul liber sînt utilizate în preparatele conţinînd vitamina C), poate fi determinat pe scară micro, prin încălzirea probei cu H_2SO_4 într-o mică nacelă de porţelan aflată într-un curent continuu de aer.

Cînd se usucă, sodiul este transformat în Na_2SO_4, iar materia organică este pierdută sub formă de CO_2 şi H_2O. Să se calculeze conţinutul de Na% din proba de ascorbat de sodiu, dacă nacela cîntărea 514,428 mg, nacela plus proba cîntăreau 524,622 mg, iar nacela plus reziduul cîntărea 518,084 mg.

23*. Compusul, 3-(3, 4 dihidroxifenil)alanină, **IX**, cunoscut drept DL-Dopa, este un important compus folosit în chimia creierului şi în studiul bolii lui Parkinson. Dacă se ia o probă de 10,125 mg, pentru analiza C şi H să se calculeze cantităţile de CO_2 şi H_2O, în mg, care se formează.

24*. Conținutul de clor dintr-un ierbicid, (2, 4-diclorofenoxi) acid acetic, **X**, a fost determinat prin combustie într-un microbalon cotat pentru combustie în oxigen (fig. 7.13). O probă de 12,194 mg a fost înfășurată în hîrtie de filtru, plasată într-un coș de platină iar hîrtia+proba au fost calcinate în atmosferă de oxigen în balonul cotat care conținea cîțiva ml de soluție de Na_2O_2.

După combustie, soluția se acidulează cu HNO_3, se adaugă o soluție de $AgNO_3$, se maturează clorura de argint și se filtrează printr-un creuzet de sticlă sinterizată, utilizînd tehnici micro. Să se calculeze conținutul de Cl% din probă, dacă creuzetul gol cîntărește 42,318 mg și creuzetul plus clorura de argint cîntărește 54,438 mg.

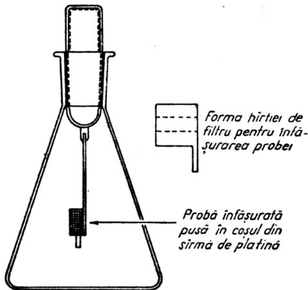


Fig. 7-13. Microbalon cotat pentru combustie în atmosferă de oxigen.

25. O probă organică conținînd fosfor cîntărește 8,966 mg. Proba a fost arsă în atmosferă de oxigen într-un microbalon cotat utilizînd drept soluție de captare HNO_3 diluat. Fosforul, care a fost transformat în PO_4^{3-}, a fost precipitat prin adăugarea unei soluții de molibdat de amoniu. Precipitatul a fost izolat într-o baghetă de filtrare. Să se calculeze conținutul de fosfor din probă, sub formă de P_2O_5 %, dacă bagheta de filtrare cîntărea 61,462 mg și balonul plus precipitatul de $(NH_4)_3(PMo_{12}O_{40})$ cîntărea 68,393 mg.

8.
NEUTRALIZAREA ÎN CHIMIA ANALITICĂ

8.1. INTRODUCERE

În cadrul analizelor volumetrice se utilizează în mod extensiv procedee analitice bazate pe neutralizarea dintre un acid și o bază. Astfel, poate fi determinată, cu un înalt grad de precizie și exactitate, o întreagă serie de acizi și baze de natură organică sau anorganică. În general, procedeul necesită dizolvarea probei acide sau bazice și apoi titrarea soluției cu un titrant standard, bazic respectiv, acid.

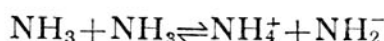
Deși, în acest capitol se subliniază importanța acestui procedeu, mai ales în cazul aplicațiilor necesare analizelor, trebuie să se reliefeze faptul că principiile neutralizării sînt, de asemenea, foarte importante și în cazul altor discipline.

În acest capitol va fi prezentată inportanța a cinci subiecte principale: (1) acizi și baze tari și slabe; (2) sisteme conjugate acid-bază; (3) sisteme tampon; (4) relații și calcule privind concentrația ionului de hidroniu (*p*H) pentru un sistem dat; și (5) aplicații în analiza cantitativă.

8.2. TEORII PRIVIND CONCEPTUL ACID-BAZĂ

Cea mai importantă contribuție la elaborarea teoriei acid-bază a fost adusă de către Arrhenius în 1884, care a considerat-o drept o parte a teoriei generale privind disocierea electrolitică. În cadrul acestei ipoteze, el a considerat drept acizi și baze, acele specii care produc ioni de hidrogen și respectiv, ioni de hidroxid, atunci cînd sînt dizolvate în apă*. Deși această concepție a fost și este foarte utilă. are cîteva limite. De exemplu, definițiile se aplică numai în cazul soluțiilor apoase.

Următoarea etapă majoră în elaborarea teoriei acid-bază, a fost în anul 1905 cînd Franklin a încercat să includă solventul în teoria acid-bază. În definiția propusă de el, un acid este un solut care eliberează un cation caracteristic solventului, iar o bază este un solut care eliberează un anion caracteristic solventului. Ilustrînd acest fapt, amoniacul lichid ionizează conform ecuației:



$$NH_3+NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Așadar, NH_4Cl și $NaNH_2$ sînt săruri acide și respectiv bazice, în amoniac lichid, deoarece ele furnizează speciile NH_4^+ și NH_2^-.

În 1923, Brönsted și Lowry, au definit în mod independent unul de altul un acid drept o substanță capabilă să doneze un proton altei substanțe, iar o bază drept o substanță care acceptă un proton. Această teorie are două avantaje principale: (1) conceptul acid-bază nu se limitează

* În soluția apoasă va exista un proton sub formă de specie solvatată. Această specie este numită ion de hidroniu și este notată H_3O^+.

numai la folosirea apei drept solvent și (2) reacția nu implică numai ioni de hidrogen și ioni dehidroxid.

În 1923, Lewis a elaborat teoria electronică privind acizii și bazele, afirmînd că un acid este o substanță care poate primi o pereche de electroni și o bază este aceea care poate dona o pereche de electroni. Importanța acestei teorii constă în faptul că teoria acid-bază poate fi extinsă în cazul multor reacții, organice și anorganice, în care nu este implicat nici un proton.

Deoarece în acest capitol interesul se îndreaptă asupra soluțiilor apoase și în primul rînd asupra acizilor și bazelor de natură anorganică, conceptele elaborate de Brönsted-Lowry și Arrhenius sînt cele mai utile.

Conform teoriei Brönsted-Lowry, ca urmare a pierderii unui proton de către un acid, se formează o bază corespunzătoare, numită bază conjugată. În mod similar, o bază, după ce a cîștigat un proton, produce un acid, numit acid conjugat. Echilibrul ce caracterizează această interdependență poate fi exprimat sub forma:



$$\text{acid} \rightleftharpoons \text{bază} + \text{proton} \qquad (8.1)$$

Ca exemple tipice ar fi:



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad (8.2)$$



$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad (8.3)$$

În reacția (8.2) ionul de hidroxid este baza conjugată a acidului (apa în acest caz), sau apa este acidul conjugat al bazei (ionul de hidroxid). În mod similar, amoniacul este baza conjugată a ionului de amoniu, (acid) și ionul de amoniu este acidul conjugat al amoniacului (bază). În tabelul 8.1 sînt prezentate alte perechi acid-bază conjugate.

Tabelul 8.1. **Perechi de acid-bază conjugate aranjate după tăria lor**

Acidul conjugat[a)]		Baza conjugată[b)]	
Denumirea	Formula	Formula	Denumirea
Acid percloric	$HClO_4$	ClO_4^-	Ion de perclorat
Acid sulfuric	H_2SO_4	HSO_4^-	Ion de sulfat acid
Acid clorhidric	HCl	Cl^-	Ion de clor
Acid azotic	HNO_3	NO_3^-	Ion de nitrat (azotat)
Ion de hidroniu	H_3O^+	H_2O	Apa
Ion de sulfat acid	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Ion de sulfat
Acid fosforic	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	Ion de acid fosforic
Acid acetic	CH_3COOH	CH_3COO^-	Ion de acetat
Acid carbonic[c)]	H_2CO_3	HCO_3^-	Ion de carbonat acid
Hidrogen sulfurat	H_2S	HS^-	Ion sulfhidric
Ion de amoniu	NH_4^+	NH_3	Amoniac
Acid cianhidric	HCN	CN^-	Ion de cianură
Ion de carbonat acid	HCO_3^-	CO_3^{2-}	Ion de carbonat
Fenol	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	Ion de fenoxid
Apă	H_2O	OH^-	Ion de hidroxid
Alcool etilic	C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$	Ion de etoxid
Amoniac	NH_3	NH_2^-	Ion de amidă
Metilamina	CH_3NH_2	CH_3NH^-	Ion de metilamidă
Hidrogen	H_2	H^-	Ion de hidrogen
Metan	CH_4	CH_3^-	Ion de metil

[a)] Enumerați în ordinea tăriilor descrescătoare.

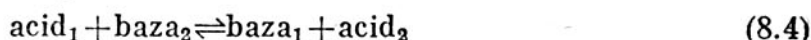
[b)] Enumerate în ordinea tăriilor crescătoare.

[c)] Aceasta este poziția acidului carbonic bazată pe aciditatea sa aparentă; el apare ca un acid slab, deoarece numai o mică fracțiune din bioxidul de carbon dizolvat este sub formă de H_2CO_3.

8.3. TĂRIA ACIZILOR ŞI BAZELOR

În conformitate cu conceptnl Brönsted-Lowry, *tăria unui acid sau a unei baze este determinată de capacitatea de a dona, respectiv de a primi un proton.* Aşadar, cu cît protonul este pierdut sau cîştigat mai uşor, cu atît mai tare este acidul, respectiv baza.

Reacţia, care are loc cînd un acid şi o bază de tip Brönsted-Lowry sînt puse împreună, poate fi reprezentată astfel:



$$acid_1 + baza_2 \rightleftharpoons baza_1 + acid_2 \quad (8.4)$$



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+ \quad (8.5)$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad (8.6)$$



$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+ \quad (8.7)$$



$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons HOH + HOH \quad (8.8)$$

În aceste reacţii, $acidul_2$ este acidul conjugat al $bazei_2$, iar $baza_1$ este baza conjugată a $acidului_1$.

Poziţia de echilibru este diferită în cazul reacţiilor (8.5) şi (8.6). Mărimea acestei diferenţe reprezintă o măsură a tăriei acizilor şi bazelor ce participă la reacţie.

Reacţia va avea loc în direcţia producerii acidului şi bazei mai slabe. De exemplu, în reacţia (8.5) HCl este un acid mai tare decît H_3O^+, iar H_2O este o bază mai tare decît ionul de clor. În mod similar, în reacţia (8.8), OH^- este o bază mai tare decît H_2O iar H_3O^+ este un acid mai tare decît H_2O. În consecinţă, aceste două reacţii au loc de la stînga la dreapta.

Reacţiile (8.6) şi (8.7) nu au loc în direcţia formării produşilor, deoarece acizii produşi, H_3O^+ şi NH_4^+, sînt mai tari decît acizii iniţiali, CH_3COOH şi respectiv H_2O. Bazele produse, CH_3COO^- şi OH^- sînt de asemenea mai tari decît bazele iniţiale, H_2O şi NH_3. În tabelul 8.1 sînt corelate tăriile cîtorva din cele mai comune perechi de acizi şi baze conjugate şi de aceea, poate fi folosit pentru a se prevedea în ce direcţie au loc reacţiile acid-bază.

Mulţi alţi acizi acţionează în acelaşi fel ca şi HCl şi sînt numiţi acizi tari. În mod similar, multe alte baze acţionează la fel ca OH^- (sursa fiind NaOH) şi sînt numite baze tari. Aceşti acizi şi baze fac parte dintr-un grup mai larg de substanţe clasificate drept *electroliţi tari.*

Există de asemenea o mulţime de acizi ce acţionează la fel ca şi CH_3COOH şi baze care acţionează la fel ca NH_3. Aceştia sînt numiţi acizi şi respectiv baze slabe şi fac parte dintr-un grup mai larg de substanţe clasificate drept *electroliţi slabi.*

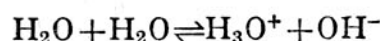
8.4. EFECTUL DE NIVELARE

Studiind tabelul 8.1, se poate nota faptul că apa acţionează fie ca un acid, fie ca o bază (în mod amfoteric). Aşadar, dacă un acid este pus în apă, este produs ionul de hidroniu. Indiferent cît de tare este acidul dizolvat, cel mai tare acid care poate exista în apă este ionul de hidroniu. În mod similar, cea mai tare bază este ionul de hidroxid. Chiar dacă există o diferenţă de tărie acidă între $HClO_4$, H_2SO_4 şi HCl, cînd sînt plasaţi în apă ei au aceeaşi tărie. O tărie bazică egală poate fi observată pentru LiOH, NaOH şi KOH în apă. Efectul solventului devine deci foarte important şi proprietăţile ba-

zice şi/sau acide ale acestuia vor juca un rol important în determinarea limitelor acide şi bazice în soluţie. Această proprietate a solventului este numită *efect de nivelare.*

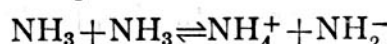
Astfel, apa nivelează toţi acizii tari la tăria ionului de hidroniu şi toate bazele tari la tăria ionului de hidroxid.

Autoprotoliza. Apa pură este uşor ionizată şi, datorită naturii sale amfoterice, ionizarea poate fi exprimată sub forma:

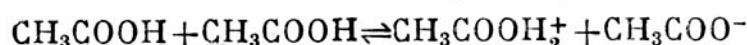


$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

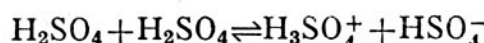
în care o moleculă de apă acţionează ca o bază şi altă moleculă de apă acţionează ca un acid. Acest tip de echilibru este denumit autoprotoliză. Alte exemple de solvenţi cu o comportare similară sînt:



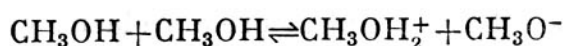
$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$



$$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$



$$H_2SO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$



$$CH_3OH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

Constanta de echilibru corespunzătoare autoprotolizei apei este

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}} \tag{8.9}$$

Atîta timp cît apa este solvent, activitatea sa este egală cu unu, deoarece aceasta este activitatea la starea ei standard. Mai departe, dacă înlocuim activităţile cu concentraţiile, ecuaţia (8.9) devine:

$$K_{apă} = [H_3O^+][OH^-] \tag{8.10}$$

unde $K_{apă}$ este constanta de autoprotoliză.

Valorile lui $K_{apă}$ au fost măsurate cu exactitate în funcţie de temperatură şi la 25°C, $K_{apă}$ este $1{,}01 \times 10^{-14}$ (în această carte se va utiliza valoarea $1{,}00 \times 10^{-14}$). În tabelul 8.2 sînt prezentate alte valori pentru $K_{apă}$ la diferite temperaturi.

În consecinţă, pentru apa pură rezultă că $[H_3O^+]$ trebuie să fie egală cu $[OH^-]$ sau să fie egală cu $1{,}00 \times 10^{-7}$ *M*.

Dacă se măreşte concentraţia ionului de hidroniu, trebuie să scadă concentraţia ionului de hidroxid, deoarece produsul lor trebuie să fie egal cu $1{,}00 \times 10^{-14}$. În mod similar, dacă scade concentraţia ionului de hidroniu, trebuie să crească concentraţia ionului de hidroxid.

Tabelul 8.2. **Constantele de autoprotoliză pentru apă, în funcţie de temperatură**

t (°C)	$pK_{apă}$	$K_{apă}$
5	14,734	$0{,}184 \times 10^{-14}$
10	14,535	$0{,}292 \times 10^{-14}$
15	14,346	$0{,}451 \times 10^{-14}$
20	14,167	$0{,}681 \times 10^{-14}$
25	13,996	$1{,}01 \times 10^{-14}$
30	13,833	$1{,}47 \times 10^{-14}$
40	13,535	$2{,}92 \times 10^{-14}$
50	13,262	$5{,}47 \times 10^{-14}$

Tabelul 8.3. Scala *p*H—*p*OH

	Acid sulfuric diluat	Suc de lămîie		Oțet		Apă potabilă	Apă pură	Albumină		Lapte de magneziu	Amoniac alimentar	Lapte de var	Hidracid de sodiu diluat	
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H_3O^+, *M*	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	6	4	3	2	10	0
OH^-, *M*	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1

←——Acid——Neutru——Bazic——→

8.5. *p*H-UL

O metodă simplă și convenabilă pentru a exprima concentrația ionului de hidroniu rezultă din următoarele definiții:

$$pH = \log \frac{1}{[H_3O^+]} = -\log[H_3O^+] \qquad (8.11)$$

$$pOH = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log[OH^-] \qquad (8.12)$$

și constanta $K_{apă}$ poate fi exprimată sub forma:

$$pK_{apă} = \log \frac{1}{K_{apă}} = -\log K_{apă} \qquad (8.13)$$

Există unele probleme care împiedică stabilirea teoretică precisă a unei scale simple, bazată pe logaritmi în baza 10. În general, aceste probleme se referă la natura dispozitivelor utilizate pentru măsurarea concentrației ionilor de hidrogen. (În general, se măsoară mai curînd activitatea, și nu concentrația).

Dacă se urmărește măsurarea concentrației, multe din aceste probleme sînt rezolvate prin calibrarea dispozitivelor de măsură.

Pentru marea majoritate a aplicațiilor de rutină se poate presupune că coeficienții de activitate sînt aproximativ egali cu unu, iar concentrațiile și activitățile sînt egale. Astfel, relațiile pentru *p*H, *p*OH și $K_{apă}$ pot fi exprimate în concentrații molare. Înlocuind în ecuația (8.10) valoarea lui $K_{apă}$ și aplicînd —log ambelor părți ale ecuației, rezultă:

$$pH + pOH = 14 \qquad (8.14)$$

În acest mod, dacă se cunoaște *p*H-ul se poate calcula imediat *p*OH-ul și invers.

8.6. SCALA *p*H-ULUI

În tabelul 8.3 este ilustrată o scală a *p*H-ului care acoperă 14 unități, stabilită cu ajutorul ecuației (8.14). În cazul acestei scale, soluțiile acide sînt indicate prin valori de $pH < 7{,}00$ ($pOH > 7{,}00$) iar soluțiile bazice prin valori de $pH > 7{,}00$ ($pOH < 7{,}00$).

Dacă $[H_3O^+]$ este egală cu $[OH^-]$, atunci $pH = 7{,}00$ și $pOH = 7{,}00$, soluția fiind neutră. Așadar, există posibilitatea diferențierii între soluțiile neutre, bazice și acide, pe baza *p*H-ului ca și pe baza concentrațiilor ionilor H_3O^+ și OH^-. Deși aciditatea sau bazicitatea unei soluții poate fi exprimată și pe baza *p*OH-ului, în mod obișnuit se utilizează scala *p*H-ului. Este posibil să avem valori negative pentru *p*H, ceea ce înseamnă că în acest caz, concentrația H_3O^+ este mai mare decît 1 *M*. Totuși, aceasta nu se întîmplă în mod obișnuit deoarece soluțiile foarte concentrate de acizi tari nu sînt complet disociate. În al doilea rînd, aproximația prin care activitatea H_3O^+ și concentrația H_3O^+ sînt egale, coeficientul de activitate fiind egal cu 1 (vezi capitolul 3), nu mai este valabilă în cazul soluțiilor concentrate.

8.6.1. pH-UL SOLUȚIILOR ACIDE SAU BAZICE

Acizi și baze tari. Acizii și bazele tari sînt clasificate drept electroliți tari, ceea ce înseamnă că ei sînt disociați în apă, în mod virtual, în proporție de 100%. Astfel, pentru un acid tare, cum ar fi acidul clorhidric, concentrația ionului de hidroniu în apă este egală cu concentrația analitică inițială a acidului. O soluție de bază tare poate fi caracterizată în același mod. Așadar, pentru soluțiile de acizi și baze tari, *p*H-ul este calculat cu ușurință, deoarece concentrația ionului de hidroniu sau de hidroxid, rezultă direct din concentrația analitică a acidului sau bazei tari.

Exemplul 8.1. Să se calculeze $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, *p*H-ul și *p*OH-ul pentru 100 ml de soluție de HCl 0,0250 *F*.

$[H_3O^+] = 2{,}5 \times 10^{-2}\ M$ (HCl este complet ionizat)

$K_{apa} = [H_3O^+][OH^-]$

$1{,}00 \times 10^{-14} = 2{,}50 \times 10^{-2}[OH^-]$

$[OH^-] = 4{,}00 \times 10^{-13}\ M$

$pH = -\log[H_3O^+]$

$pH = -\log 2{,}50 \times 10^{-2} = 1{,}60$

$pOH = -\log[OH^-]$

$pOH = -\log 4{,}00 \times 10^{-13} = 12{,}4$

$14 = pH + pOH$

$pOH = 14{,}00 - 1{,}60 = 12{,}4$

Exemplul 8.2. Să se calculeze *p*H-ul și *p*OH-ul pentru soluția obținută prin amestecarea a 400 ml de apă cu 200 ml de NaOH 0,0500 *F*. Se presupune că volumele sînt aditive.

$ml_{NaOH} \times F_{NaOH} = mmoli_{NaOH}$

$200\ ml \times 0{,}0500\ F = 10{,}0\ mmoli$

$$\frac{mmoli_{NaOH}}{ml_{NaOH} + ml_{H_2O}} = F_{NaOH}$$

$$\frac{100\ mmoli}{200\ ml + 400\ ml} = 1{,}67 \times 10^{-2}\ F$$

$[OH^-] = 1{,}67 \times 10^{-2}\ M$ (NaOH este complet ionizat)

$pOH = -\log[OH^-]$

$pOH = -\log 1{,}67 \times 10^{-2} = 1{,}78$

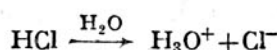
$14{,}00 = pH + pOH$

$pH = 14{,}00 - 1{,}78 = 12{,}22$

Pentru soluțiile ($< 10^{-6}\ M$) de acizi sau baze tari, trebuie să se ia în considerație ionizarea apei și contribuția sa la concentrația de echilibru a $[H_3O^+]$ și $[OH^-]$.

În cazul în care concentrațiile acidului sau bazei sînt mai ridicate, ionizarea apei este suprimată de efectul ionului comun (principiul lui Le Chatelier) și influența datorată apei devine neglijabilă.

Exemplul 8.3. Să se calculeze $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH-ul și pOH-ul pentru o soluție de HCl de concentrație $5{,}00\times10^{-8}$ *M*. [pH-ul soluției nu poate fi 7,30 (pH-ul $= -\log 5{,}00\times10^{-8}$), adică bazic, deoarece soluția a fost preparată cu HCl]:



$$HCl \xrightarrow{H_2O} H_3O^+ + Cl^-$$



$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Bazîndu-ne pe ecuațiile de disociere de mai sus, putem scrie:

$$[H_3O^+]=[Cl^-]+[OH^-]$$

$$[H_3O^+]=5{,}00\times10^{-8}+\frac{K_{apă}}{[H_3O^+]} \qquad (K_{apă}=[H_3O^+][OH^-])$$

$$[H_3O^+]^2-5{,}00\times10^{-8}[H_3O^+]-1{,}00\times10^{-14}=0$$

Această ecuație se poate rezolva ca o ecuație de gradul doi:

$$[H_3O^+]=\frac{-(-5{,}00\times10^{-8})\pm\sqrt{(-5{,}00\times10^{-8})^2+4(1)(1{,}00\times10^{-14})}}{2}$$

$$[H_3O^+]=\frac{5{,}00\times10^{-8}\pm2{,}06\times10^{-7}}{2}$$

$$[H_3O^+]=\frac{5{,}00\times10^{-8}-2{,}06\times10^{-7}}{2} \quad \text{(soluție nereală)}$$

$$[H_3O^+]=\frac{5{,}00\times10^{-8}+2{,}06\times10^{-7}}{2}$$

$$[H_3O]=1{,}28\times10^{-7}\ M$$

$$pH=-\log[H_3O^+]$$

$$pH=-\log[1{,}28\times10^{-7}]=6{,}89$$

$$K_{apă}=[H_3O^+][OH^-]$$

$$1{,}00\times10^{-14}=[1{,}28\times10^{-7}][OH^-]$$

$$[OH^-]=7{,}81\times10^{-8}$$

$$pOH=-\log[OH^-]$$

$$pOH=-\log[7{,}81\times10^{-8}]=7{,}11$$

Acizi și baze slabe. În cazul acizilor și bazelor slabe nu se întîmplă același lucru, deoarece ele sînt parțial ionizate în soluții apoase. Așadar, concentrația ionului de hidroniu pentru un acid sau concentrația ionului de hidroxid pentru o soluție bazică este întotdeauna mai mică decît concentrația analitică inițială. Mărimea acestei diferențe este determinată de gradul de ionizare al acidului slab sau bazei slabe și este reprezentată prin constanta de ionizare respectivă. Deci, în orice calcul privind acizii și bazele slabe, trebuie să se folosească expresia constantei de echilibru.

Constante de ionizare. Există mii de acizi și baze slabe, majoritatea fiind de natură organică. În anexa a III-a sînt enumerate constantele de ionizare pentru cîțiva din cei mai obișnuiți acizi slabi și baze slabe, de natură organică și anorganică. În general, motivele pentru care apar diferențe în constantele de ionizare se datorează efectelor structurale, cum ar fi efectul inductiv, de rezonanță, steric etc.

Să considerăm o soluție apoasă de CH_3COOH, în care, pentru etapa de ionizare, se scrie ecuația:



$$CH_3COOH+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad (8.15)$$

Dacă se presupune că activitățile sînt egale cu concentrațiile, relația pentru echilibrul ecuației de ionizare este:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{CH_3COOH} = 1,76 \times 10^{-5} \tag{8.16}$$

Cu ajutorul acestei relații, se poate calcula concentrația ionului de hidroniu pentru o soluție de CH_3COOH. Pe măsură ce pentru o serie de acizi descrește constanta de ionizare, descrește gradul de aciditate și de asemenea concentrația ionului de hidroniu din soluție.

Exemplul 8.4. Să se calculeze concentrația ionului de hidroniu și pH-ul unei soluții de CH_3COOH 0,100 F.

Pentru fiecare ion de hidroniu format în reacția (8.15) se formează o cantitate echivalentă de ioni de acetat. Astfel:

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$$

și

$$C_{CH_3COOH} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

Dacă se presupune că ionizează numai o cantitate foarte mică de CH_3COOH, atunci se poate neglija $[CH_3COO^-]$ și se poate scrie:

$$C_{CH_3COOH} = 0,100 \cong [CH_3COOH]$$

Această aproximare pare să fie justificată deoarece pentru CH_3COOH, K_a este mică. Înlocuind în expresia constantei de echilibru (8.16), rezultă că:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{CH_3COOH}} \tag{8.17}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{1,76 \times 10^{-5}(0,100)} = 1,32 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2,88.$$

Este important să se realizeze faptul că soluția problemei din exemplul 8.4, este aproximativă. Bazîndu-ne pe valoarea lui K_a, s-a presupus ca fiind neglijabilă cantitatea de acid care este ionizată.

Pentru acizi mai tari (pentru K_a valorile sînt mai mari) această aproximare nu mai este valabilă. A doua presupunere a fost că H_3O^+ provine numai din ionizarea acidului. Acest fapt este valabil pentru toate sistemele, cu excepția soluțiilor foarte diluate (10^{-6} M și mai puțin) și pentru acizi foarte slabi ($K_a = 10^{-12}$ și mai mică).

Aproximarea poate fi verificată întotdeauna, introducînd valorile calculate în expresii mult mai exacte. De exemplu, deoarece în exemplul 8.4 $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$, $[CH_3COO^-] = 1,32 \times 10^{-3}$ și este așadar neglijabilă față de 0,100 din expresia ce definește, C_{CH_3COOH}.

Exemplul 8.5. Să se calculeze pH-ul și concentrația pentru toate speciile dintr-o soluție de acid cloracetic $CH_2ClCOOH$, de concentrație 0,100 F, $K_a = 1,36 \times 10^{-3}$.



$$CH_2ClCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_2ClCOO^-$$

$$K_a = 1,36 \times 10^{-3} = \frac{[H_3O^+[CH_2ClCOO^-]}{[CH_2ClCOOH]}$$

$$[H_3O^+] = [CH_2ClCOO^-]$$

(a)

$$C_{CH_2ClCOOH} = 0,100M \cong [CH_2ClCOOH]$$

$$\frac{[H_3O^+]^2}{0,100} = 1,36 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 1,17 \times 10^{-2}\ M;\ pH = 1,93$$

$$[CH_2ClCOO^-] = 1,17 \times 10^{-2}\ M$$

$$[CH_2ClCOOH] = 0,100\ M$$

Este evident că aproximaţia folosită în cazul (a) reprezintă o eroare, deoarece $[CH_2ClCOOH]$ este mai mică de 10 ori faţă de $[CH_2ClCOO^-]$. Cu alte cuvinte, se poate spune că mai mult de 10% din acidul slab este ionizat. Astfel, se pot scrie relaţiile:

$$[H_3O^+]=[CH_2ClCOO^-]$$

$$C_{CH_2ClCOOH}=0{,}100\ F=[CH_2ClCOOH]+[CH_2ClCOO^-]$$

şi

$$[CH_2ClCOOH]=0{,}100-[H_3O^+]$$

Prin această ecuaţie se afirmă că suma tuturor speciilor conţinute de cloroacetat este egală cu concentraţia analitică. Înlocuind în expresia constantei de echilibru, rezultă:

$$1{,}36\times10^{-3}=\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}100-[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2+1{,}36\times10^{-3}[H_3O^+]-1{,}36\times10^{-4}=0$$

ecuaţia se rezolvă după formula ecuaţiei de gradul doi:

$$[H_3O^+]=\frac{-1{,}36\times10^{-3}\pm\sqrt{(1{,}36\times10^{-3})^2-4(1)(-1{,}36\times10^{-4})}}{2(1)}$$

$$[H_3O^+]=\frac{-1{,}36\times10^{-3}+2{,}34\times10^{-2}}{2}$$

şi

$$[H_3O^+]=\frac{-1{,}36\times10^{-3}-2{,}34\times10^{-2}}{2}\ \text{(soluţie nereală)}$$

$$[H_3O^+]=1{,}10\times10^{-2}\ M;\ pH=1{,}96$$

$$[CH_2ClCOO^-]=1{,}10\times10^{-2}\ M$$

$$[CH_2ClCOOH]=8{,}90\times10^{-2}\ M.$$

Soluţii de baze slabe. Calculele necesare pentru stabilirea concentraţiei ionului de hidroniu şi a pH-ului soluţiilor de baze slabe sînt analoge cu cele folosite la sistemul acizilor slabi, cu excepţia faptului că acum se foloseşte o constantă K_b. Aşadar, aproximarea care poate fi făcută este determinată de concentraţia analitică a bazei slabe şi de valoarea lui K_b.

Exemplul 8.6. Care este $[OH^-]$, $[H_3O^+]$ şi pH-ul unei soluţii de NH_3 0,100 F.



$$NH_3+H_2O\rightleftharpoons NH_4^++OH^- \quad (8.18)$$

$$K_b=1{,}79\times10^{-5}=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (8.19)$$

Deoarece se formează o cantitate egală de NH_4^+ şi OH^-,

$$[NH_4^+]=[OH^-]$$

şi

$$C_{NH_3}=[NH_3]+[NH_4^+]$$

Atunci cînd cantitatea de amoniac care ionizează este mică, $[NH_4^+]$ este neglijabilă şi

$$C_{NH_3}=0{,}100\cong[NH_3]$$

Înlocuind în (8.19), rezultă:

$$[OH^-]=\sqrt{K_b\cdot C_{NH_3}} \quad (8.20)$$

$$[OH^-]=\sqrt{1{,}79\times10^{-5}\times0{,}100}=1{,}34\times10^{-3}\ M$$

$$[H_3O^+]=\frac{K_{apă}}{[OH^-]}=\frac{1{,}0\times10^{-14}}{1{,}34\times10^{-3}}=7{,}47\times10^{-12}\ M$$

$$pH=-\log[H_3O^+]=-\log 7{,}47\times10^{-12}=11{,}1$$

În mod similar:

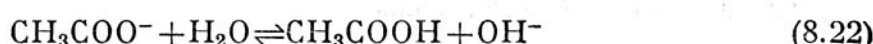
$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]} = \frac{[K_{apă}]^2}{[H_3O^+]^2[NH_4OH]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K^2_{apă}}{K_b[NH_4OH]}} \tag{8.21}$$

Înlocuind valorile pentru K-uri și $[NH_4OH]$ rezultă în mod direct $[H_3O^+]$.

Este evident că dacă pentru o bază K_b scade, atunci scade și tăria sa. Aceasta înseamnă că, cu cît este mai scăzută valoarea lui K_b, cu atît rezultă mai puțini ioni de hidroxid, într-o soluție de concentrație dată.

Acizi și baze conjugate. Relațiile ce caracterizează ionizarea acizilor și bazelor conjugate în apă, pot fi scrise ca și cum aceștia ar fi acizi sau baze slabe. De exemplu, CH_3COO^- este o bază slabă conjugată a acidului CH_3COOH, iar relațiile pentru ionizare și echilibru sînt următoarele:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \tag{8.22}$$

$$K_b^{CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \tag{8.23}$$

Deoarece $[OH^-] = \frac{K_{apă}}{[H_3O^+]}$, înlocuind în ecuația (8.23), rezultă:

$$K_b^{CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH]\frac{K_{apă}}{[H_3O^+]}}{[CH_3COO^-]}$$

sau:

$$\frac{K_b^{CH_3COO^-}}{K_{apă}} = \frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+][CH_3COO^-]} = \frac{1}{K_a^{CH_3COOH}}$$

Așadar, pentru orice acid slab și baza sa conjugată:

$$K_a^{CH_3COOH} \cdot K_b^{C_2H_3O_2^-} = K_{apă} \tag{8.24}$$

O relație similară poate fi scrisă pentru orice bază slabă și acidul său conjugat:

$$K_b^{NH_3} \cdot K_a^{NH_4^+} = K_{apă} \tag{8.25}$$

Importanța acestor relații constă în faptul că, toate calculele privind concentrația ionului de hidroniu pentru soluțiile de acizi slabi, baze slabe și sărurile lor, se pot baza, fie pe valoarea lui K_a, fie pe valoarea lui K_b. Dacă se alege K_a, toate echilibrele trebuie să fie scrise sub formă de ionizare a unui acid sau acid conjugat la o bază conjugată sau respectiv la o bază (v. anexa III, pentru valorile lui K_a și K_b). Aceste relații simple prezintă un avantaj deosebit atunci cînd se calculează concentrațiile ionului de hidroniu pentru soluțiile sărurilor acizilor slabi sau bazelor slabe.

Hidroliza: pH-ul soluției. Dacă se dizolvă în apă o sare a unui acid slab și a unei baze tari, cum ar fi $NaC_2H_3O_2$, soluția este bazică datorită prezenței bazei conjugate CH_3COO^-. Echilibrul, numit adeseori hidroliză, este dat de reacția (8.22), iar constanta de echilibru de ecuația (8.23). Constanta de echi-

libru poate fi de asemenea exprimată mai bine în funcţie de K_a, decît în forma bazei conjugate:

$$\frac{K_{apă}}{K_a} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (8.26)$$

Exemplul 8.7. Să se calculeze $[OH^-]$, $[H_3O^+]$ şi pH-ul pentru o soluţie de CH_3OCONa a cărei concentraţie analitică este 0,100 *F*.

Conform reacţiei (8.22) se formează cantităţi echivalente de CH_3COOH şi OH^-.

Aşadar,

$$[CH_3COH] = [OH^-]$$

$$C_{CH_3COO^-} = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

Dacă la hidroliză participă foarte puţini ioni de acetat, cantitatea de acid acetic formată va fi foarte mică. Astfel,

$$C_{CH_3COO^-} = 0{,}100\ M \cong [CH_3COO^-]$$

Înlocuind în ecuaţia (8.23), rezultă

$$5{,}68 \times 10^{-10} = \frac{[OH^-]^2}{[0{,}100]}$$

sau în ecuaţia (8.26)

$$\frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{1{,}76 \times 10^{-5}} = \frac{[OH^-]^2}{[0{,}100]}$$

unde $K_a = 1{,}76 \times 10^{-5}$, $K_b^{CH_3COO^-} = 5{,}68 \times 10^{-10}$ şi $K_{apă} = 1{,}0 \times 10^{-14}$ rezultă:

$$[OH^-] = 7{,}53 \times 10^{-6}\ M$$

$$[H_3O^+] = 1{,}33 \times 10^{-9} M; \qquad \left([H_3O^+] = \frac{K_{apă}}{[OH^-]}\right)$$

$$pH = 8{,}88.$$

Ecuaţiile (8.23) şi (8.26) pot fi exprimate în termeni de $[H_3O^+]$, întrucît $[OH^-] = K_{apă}/[H_3O^+]$. Deci:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K^2_{apă}}{K_b^{CH_3COO} \cdot C_{CH_3COO}}} \qquad \text{şi } [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{apă} \cdot K_a}{C_{CH_3COO^-}}} \quad (8.27)$$

unde $[CH_3COO^-] \cong C_{CH_3COO^-}$

În exemplul 8.7 s-au făcut două aproximări. Prima presupune că singura sursă de OH^- este din hidroliza CH_3COONa. Acest lucru este adevărat, cu excepţia soluţiilor extrem de diluate. A doua, presupune că se poate neglija cantitatea de acetat transformată într-o formă nedisociabilă. Acest lucru poate fi luat în considerare, chiar dacă în cadrul hidrolizei se formează un acid slab disociat, (CH_3COOH) datorită faptului că în acelaşi timp se formează o bază puternică (OH^-). Neutralizarea (reversul hidrolizei) este o reacţie mult mai favorabilă.

Tratamentul soluţiei de sare a unei baze slabe-acid tare este analog cu cel în cazul acid slab-bază tare, excepţie făcînd faptul că soluţia trebuie să fie acidă, atîta timp cît este implicat un acid conjugat. Aşadar, etapa de hidroliză poate fi exprimată ca o funcţie de K_b sau în termeni de K_a pentru acidul său conjugat.

Exemplul 8.8. Să se calculeze $[H^+]$ şi pH-ul unei soluţii de NH_4Cl a cărei concentraţie analitică este 0,100 *F*.

$$K_b^{NH_3}=1{,}79\times10^{-5},\quad K_a^{NH_4^+}=5{,}59\times10^{-10}\text{ şi } K_{apă}=1{,}0\times10^{-14}$$



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \tag{8.28}$$

$$\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}=\frac{K_{apă}}{K_b}\quad\text{sau}\quad K_a^{NH_4^+}=\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \tag{8.29}$$

Din ecuaţia (8.28) se poate afirma că:

$$[NH_3]=[H_3O^+]$$

Dacă hidroliza este mică $[NH_4^+] \rangle\rangle\rangle [NH_4OH]$ şi atunci

$$C_{NH_4^+}=0{,}100\cong[NH_4^+]$$

Înlocuind în ecuaţia (8.29), obţinem:

$$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_{apă}}{K_b}\,C_{NH_4}}\quad\text{sau}\quad[H_3O^+]=\sqrt{K_a^{NH_4^+}\cdot C_{NH_4^+}} \tag{8.30}$$

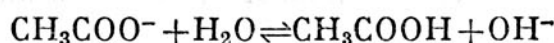
$$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{1{,}0\times10^{-14}}{1{,}79\times10^{-5}}\,(0{,}100)}\quad\text{sau}\quad[H_3O^+]=\sqrt{5{,}59\times10^{-10}\times0{,}100}$$

$$[H_3O^+]=7{,}48\times10^{-6};\quad pH=5{,}13$$

Calculele sînt simplificate datorită a două aproximări. S-a presupus că singura sursă de H_3O^+ este hidroliza şi că se poate neglija cantitatea de NH_4^+ transformată în NH_3 nedisociat. Motivele pentru care s-au făcut aceste presupuneri sînt similare cu cele din cazul unei sări a unei baze tari-acid slab.

O soluţie a unei sări de acid slab-bază slabă are o comportare analogă cu cea a sistemului de hidroliză discutat anterior.

De exemplu, în cazul unei soluţii de acetat de amoniu, etapele de hidroliză sînt:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$



$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_3O^+$$

pH-ul soluţiei va fi determinat de substanţa care este mai puţin disociată: acidul slab sau baza slabă. Dacă cel mai puţin disociat este acidul slab, atunci soluţia va fi bazică, iar dacă baza slabă va fi mai puţin disociată, soluţia va fi acidă. Deci, pentru orice calcul trebuie luate în considerare amîndouă etapele de hidroliză prin combinaţia celor două cazuri anterioare:

Pentru cazul acid slab-bază slabă, se poate arăta că:

$$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_{apă}\cdot K_a}{K_b}} \tag{8.31}$$

unde K_a şi K_b sînt constantele pentru acidul slab şi pentru baza slabă care participă la hidroliză. Deci, se poate trage concluzia că pH-ul soluţiei nu va depinde de concentraţia analitică a sării utilizate.

Utilizarea ecuaţiei (8.31) este limitată de cîteva presupuneri. Principala dintre ele este aceea că, concentraţia cationilor şi anionilor (ionii de amoniu şi de acetat, în exemplul dat), trebuie să fie aproape egală cu concentraţia

analitică a sării. Cu alte cuvinte, cantitățile de acid slab și de bază nedisociate, formate în timpul hidrolizei, trebuie să fie neglijabile în stabilirea concentrației.

8.7. SOLUȚII TAMPON

În multe soluții, chiar cînd se adaugă un acid sau o bază tare, pH-ul se schimbă foarte puțin. Aceste soluții care au tendința să reziste la schimbările pH-ului, sînt numite *soluții tampon.*

Soluțiile tampon au o foarte mare importanță. De exemplu, pentru a decurge în mod adecvat, multe procese fiziologice necesită un pH fix. Adeseori, domeniul în care poate varia pH-ul este foarte strîmt. Pentru a se menține acest pH, natura a introdus în sistem substanțe tampon și în mod frecvent componente ale acestora sînt utilizate de către chimiști în laborator. De aceea, trebuie să fie bine înțelese condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o substanță tampon.

În cadrul chimiei experimentale, pentru toate aplicațiile chimice și instrumentale este esențial să se păstreze controlul pH-ului.

Adeseori, succesul acestor aplicații depinde de modul în care a fost controlat și menținut pH-ul.

Cel mai obișnuit tip de soluție tampon este realizat prin dizolvarea în apă, a unui acid slab și a uneia dintre sărurile sale sau prin dizolvarea, în apă, a unei baze slabe și a uneia dintre sărurile sale. De exemplu, să considerăm întîi cazul în care ionizarea are loc conform reacției:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (8.32)$$

Dacă se adaugă sarea unui acid slab, NaA, atunci concentrația de H_3O^+ va scade (pH-ul crește), conform principiului lui L e C h a t e l i e r acesta înseamnă că echilibrul se schimbă înspre partea stîngă.

Dacă în soluție se introduce un acid tare sau orice altă sursă de ioni de hidroniu, atunci are loc asocierea cu anionul A^-, reversul reacției (8.32). Întrucît există o mare rezervă de anioni A^-, se observă numai o mică schimbare a pH-ului.

Dacă în soluție se introduce o bază tare sau o sursă de ioni de hidroxid, are loc neutralizarea ionului de hidroniu din reacția (8.32). Pentru a înlocui ionii de hidroniu consumați, se va ioniza o cantitate mai mare de HA și întrucît există o rezervă de HA, pH-ul se va schimba foarte puțin.

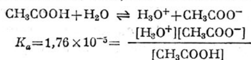
Un tampon realizat dintr-o bază slabă (BOH) și sarea ei (BX) poate fi descris într-un mod analog. În acest caz, trebuie să se ia în considerație ionizarea bazei slabe:



$$BOH \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} B^+ + OH^- \qquad (8.33)$$

Pe măsură ce se adaugă ioni de hidroniu, aceștia sînt neutralizați de ionii de hidroxid care sînt înlocuiți printr-o ionizare mai avansată a BOH. Dacă se adaugă ioni de hidroxid, aceștia sînt consumați prin reacția cu B^+ pentru a forma baza slabă nedisociată.

Exemplul 8.9. Să se calculeze $[H_3O^+]$ și pH-ul unei soluții preparate din 0,100 moli de CH_3COOH și 0,100 moli de CH_3COONa, diluați într-un litru de soluție.



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$K_a = 1,76 \times 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Se presupune că ionizează şi hidrolizează numai foarte mici cantităţi de CH_3COOH şi respectiv, CH_3COO^-. Luîndu-se în considerare concentraţiile analitice iniţiale, pot fi scrise următoarele aproximaţii:

$$C_{CH_3COOH}=0,100\ M \cong [CH_3COOH]$$

$$C_{CH_3COO^-}=0,100\ M \cong [CH_3COO^-]$$

Înlocuindu-se în expresia constantei de ionizare, rezultă:

$$1,76\times10^{-5}=\frac{[H_3O^+]\,[0,100]}{[0,100]}=\frac{[H_3O^+]C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}} \qquad (8.34)$$

$$[H_3O^+]=1,76\times10^{-5}\ M; \quad pH-4,77$$

Exemplul 8.10. Să se calculeze cîte grame de CH_3COONa trebuie să fie adăugate în 100 ml de soluţie de CH_3COOH 0,100 *F*, pentru a se obţine o soluţie avînd *p*H-ul egal cu 4,20. Se presupune că volumele rămîn constante

$$pH=4,20=-\log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]=6,31\times10^{-5}\ M$$

$$K_a=1,76\times10^{-5}=\frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$C_{CH_3COOH}=0,100\ M \cong [CH_3COO^-]$$

$$1,76\times10^{-5}=\frac{(6,31\times10^{-5})C_{CH_3COO^-}}{(0,100)}$$

$$C_{CH_3COO^-}=0,0279M \cong [CH_3COO^-]$$

$$gCH_3COONa=100\ ml\times M\ CH_3COONa\times \text{masa moleculară a } CH_3COONa$$

$$gCH_3COONa=100\ ml\times0,0279\ \frac{moli}{1\,000\ moli}\times82,03\ g/mol=0,229\ g.$$

Aproximarea ce a condus la expresia (8.34) este acceptabilă numai cu condiţia ca acidul să nu fie prea tare şi concentraţia analitică să nu fie prea mică. Dacă acidul este prea tare, atunci trebuie să se ia în consideraţie şi H_3O^+ provenit din ionizarea acidului, în timp ce pentru soluţiile foarte diluate trebuie să se ia în considerare ionii OH^- din apă.

Ecuaţia (8.34) poate fi scrisă şi sub forma:

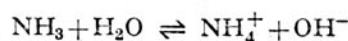
$$[H_3O^+]=K_a\frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}=K_a\frac{\text{fracţia neneutralizată}}{\text{fracţia neutralizată}} \qquad (8.35)$$

Dacă ecuaţia se logaritmează, ea devine

$$pH=pK_a+\log\frac{\text{fracţia neneutralizată}}{\text{fracţia neutralizată}} \qquad (8.36)$$

În multe domenii ştiinţifice se foloseşte forma (8.36) a ecuaţiei cunoscută sub numele de *ecuaţia Henderson-Hasselnalch.* Principalul avantaj al acestei ecuaţii este că se pot obţine direct valorile pentru *p*H.

Exemplul 8.11. Să se calculeze $[H_3O^+]$ şi *p*H-ul unei soluţii tampon preparate din 0,100 moli de NH_3 şi 0,100 moli de NH_4Cl, diluaţi pînă la un litru de soluţie.



$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^-$$

$$K_b=1,79\times10^{-5}=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Problema este analogă cu cea din exemplul 8.9. Dacă baza nu este foarte puternică şi concentraţiile prea mici, se pot face următoarele aproximări: (deoarece ionizarea (NH_3) şi hidroliza (NH_4^+) vor fi foarte mici):

$$C_{NH_3}=0{,}100\ M \cong [NH_3]$$

$$C_{NH_4}=0{,}100 \cong [NH_4^+]$$

Înlocuind în expresia constantei de ionizare, rezultă:

$$1{,}79\times10^{-5}=\frac{[0{,}100][OH^-]}{[0{,}100]}=\frac{C_{NH_4^+}[OH^-]}{C_{NH_3}}$$

sau

$$1{,}79\times10^{-5}=\frac{[0{,}100]K_{apă}}{[0{,}100][H_3O^+]}=\frac{C_{NH_4^+}K_{apă}}{C_{NH_3}[H_3O^+]} \quad (8.37)$$

$$[H_3O^+]=5{,}59\times10^{-10}\ M;\ pH=9{,}25$$

Ecuaţia (8.37) scrisă sub forma Henderson-Hasselbalch este:

$$pH=pK_{apă}-pK_b+\log\frac{\text{fracţia neneutralizată}}{\text{fracţia neutralizată}} \quad (8.38)$$

Scrisă în termeni de K_a pentru acidul conjugat al bazei slabe, ecuaţia devine:

$$pH=pK_a^{BH^+}+\log\frac{\text{fracţia neneutralizată}}{\text{fracţia neutralizată}} \quad (8.39)$$

Exemplul 8.12. Să se calculeze raportul molar NH_3/NH_4^+ într-o soluţie tampon cu pH-ul de 9,30. Dacă soluţia are exact 500 ml şi conţine 10,0 g de NH_3, să se calculeze ce cantitate de NH_4Cl în g, trebuie să fie prezentă în soluţie.

$$[pH]=9{,}30=-\log[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]=5{,}01\times10^{-10}\ M;\ [OH^-]=2{,}00\times10^{-5}\ M$$

$$K_b=1{,}79\times10^{-5}=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1{,}79\times10^{-5}=\frac{[NH_4^+][2{,}00\times10^{-5}]}{[NH_3]}$$

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}=1{,}12$$

Acelaşi rezultat se obţine utilizînd forma Henderson-Hasselbalch [ecuaţia (8.38)]

$$9{,}30=14-4{,}75+\log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$\log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}=0{,}05 \qquad \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}=1{,}12$$

$$M_{NH_3}=\frac{g\ NH_3/l}{\text{masa moleculară a } NH_3}$$

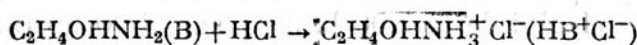
$$M_{NH_3}=\frac{20\ g/l}{17{,}04\ g/mol}=1{,}17\ M$$

$$M_{NH_4Cl}=\frac{M_{NH_3}}{1{,}12}=\frac{1{,}17\ M}{1{,}12}=1{,}04\ M$$

$$gNH_4Cl=500\ ml\times M_{NH_4Cl}\times\text{masa moleculară a } NH_4Cl$$

$$gNH_4Cl=500\ ml\times1{,}04\frac{moli}{1\ 000\ moli}\times53{,}49\ g/mol=27{,}8\ g$$

Exemplul 8.13. Să se calculeze pH-ul soluţiei preparate prin amestecarea a 100 ml de HCl 0,0800 F şi a 50 ml de etanolamină 0,200 F ($K_b=4,0\times10^{-5}$). Se presupune că schimbarea de volum este aditivă:



$$C_2H_4OHNH_2(B)+HCl\rightarrow C_2H_4OH\overline{NH_3^+}Cl^-(HB^+Cl^-)$$

$$50\ ml\times0,200\ F=10,0\ mmoli\ B$$

$$\frac{100\ ml}{150\ ml}\times0,800\ F=\frac{8,00\ mmoli\ HCl}{2,00\ mmoli\ B\ în\ exces}$$

$$C_B=\frac{2,00\ mmoli}{150\ ml}=1,33\times10^{-2}\ M\cong[B]$$

Din stoechiometria reacţiei, rezultă că mmoli de HB^+ formaţi vor fi egali cu concentraţia acidului adăugat.

$$C_{HB+}=\frac{8,00\ mmoli}{150\ ml}=5,33\times10^{-2}\ M\cong[HB^+]$$

În cele de mai sus s-au făcut două aproximări. Prima constă în faptul că, concentraţiile lui BH^+ şi B sînt egale cu concentraţiile stoechiometrice şi a doua, că valorile lor nu sînt influenţate de ionizarea lui B.

$$pH=pK_{apă}-pK_b+\log\frac{C_B}{C_{HB+}}$$

$$pH=14-(-\log 4,0\times10^{-5})+\log\frac{1,33\times10^{-2}}{5,33\times10^{-2}}=9,00$$

Capacitatea de tamponare a soluţiilor tampon. Capacitatea pe care o are soluţia tampon de a consuma un acid sau o bază nu este infinită. Fiecare soluţie tampon preparată este capabilă să reziste numai la o anumită cantitate de acid sau bază adăugată. Această cantitate, măsurată, este numită capacitatea de tamponare a soluţiei tampon şi se defineşte ca fiind numărul de mmoli dintr-o bază sau acid tare, necesari pentru a ridica cu o unitate pH-ul unui litru de soluţie tampon.

Există două metode experimentale pentru producerea de soluţii tampon de înaltă capacitate. Prima metodă foloseşte o concentraţie mare a componenţilor tampon. În cadrul celei de a doua metode, concentraţia acidului (bazei) slabe care este prezentă în soluţie, trebuie să fie egală cu concentraţia sării sale. Deci, capacitatea maximă este obţinută atunci cînd constanta de disociere pentru acidul slab ($K_{apă}/K_b$ în cazul unei baze slabe) este egală cu concentraţia dorită de ioni de hidroniu. În mod obişnuit, se foloseşte o combinaţie a acestor două metode.

Exemplul 8.14. Să se calculeze schimbarea de pH dacă într-o soluţie tampon preparată ca în exemplul 8.9 au fost adăugaţi $1,000\times10^{-3}$ moli de HCl. Se presupune că volumele nu se schimbă.

Dacă se presupune că HCl transformă CH_3COO^- în mod stoechiometric în CH_3COOH, se obţine un rezultat aproximativ. Acesta este acceptabil, deoarece cantitatea de acid adăugată, chiar dacă este un acid tare, este foarte mică în comparaţie cu concentraţia componenţilor soluţiei tampon. Aşadar,

$$C_{CH_3COOH}=0,100\ M+0,001\ M\cong[CH_3COOH]$$

$$C_{CH_3COO^-}=0,100\ M-0,001\ M\cong[CH_3COO^-]$$

Înlocuind în ecuaţia (8.35), rezultă:

$$1,76\times10^{-5}=\frac{[H_3O^+][0,099]}{[0,101]}$$

$$[H_3O^+]=1,80\times10^{-5}\ M;\ pH=4,74$$

Adăugarea acidului în soluția tampon din exemplul 8.9 provoacă scăderea pH-ului cu 0,01 unități de pH. Adăugînd aceeași cantitate de HCl într-un litru de apă pură, în care nu au loc schimbările de volum, se provoacă o scădere a pH-ului de la 7,00 la 3,00 sau 4,00 unități de pH.

Prepararea soluțiilor tampon. Principalul organism care s-a ocupat de-a lungul anilor în SUA cu stabilirea soluțiilor tampon standard a fost Biroul Național de Standarde (The National Bureau of Standards).

În tabelul 8.4 sînt prezentate concentrațiile sărurilor necesare pentru prepararea unor soluții standard de pH. Aceste soluții, preparate cu grijă şi la temperatură controlată, pot fi considerate drept standarde primare cu excepția soluțiilor de $KH_3(C_2O_4)_2$ și $Ca(OH)_2$.

În tabelul 8.4 sînt prezentate și alte două importante proprietăți ale amestecurilor cu pH standard. Schimbarea pH-ului care are loc în urma diluării soluției cu apă în proporție de 1 : 1, se exprimă sub forma $\Delta pH_{1/2}$,

Tabelul 8.4. **Valorile pH-ului pentru o serie de standarde primare și alte soluții tampon utile**

T (°C)	Standard secundar $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (0,05 F)	Standarde primare: $KHC_4H_4O_6$ (saturat la 25°C)	Standarde primare: $KHC_8H_4O_4$ (0,05 F)	Standarde primare: KH_2PO_4 (0,025 F) Na_2HPO_4 (0,025 F)	Standarde primare: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (0,01 F)	Standard secundar $Ca(OH)_2$ (saturat la 25°C)
20	1,68		4,00	6,88	9,22	12,63
25	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18	12,45
30	1,69	3,55	4,01	6,85	9,14	12,30
$\Delta pH_{1/2}$ unități de pH pentru diluție 1 : 1	+0,186	+0,049	+0,052	+0,080	+0,01	ca. −0,28
dpH/dt la 25°C unități de pH	+0,001	+0,001	+0,001	+0,003	−0,008	−0,033

Soluții tampon utile

Compoziția/100 ml[a]	pH-ul
25 ml KCl 0,2 F+67,0 ml HCl 0,2 F	1,0
25 ml KCl 0,2 F+6,5 ml HCl 0,2 F	2,0
50 ml KHP 0,1 F+22,3 ml HCl 1 F	3,0
50 ml KHP 0,1 F+0,1 ml HCl 0,1 F	4,0
50 ml KHP 0,1 F+22,6 ml NaOH 0,1 F	5,0
50 ml KH_2PO_4 0,1 F+5,6 ml NaOH 0,1 F	6,0
50 ml KH_2PO_4 0,1 F+29,1 ml NaOH 0,1 F	7,0
50 ml KH_2PO_4 0,1 F+46,1 ml NaOH 0,1 F	8,0
50 ml H_3BO_3 0,1 F și KCl 0,1 F+20,8 ml NaOH 0,1 F	9,0
50 ml H_3BO_3 0,1 F și KCl 0,1 F+43,7 ml NaOH 0,1 F	10,0
50 ml $NaHCO_3$ 0,05 F+22,7 ml NaOH 0,1 F	11,0
50 ml Na_2HPO_4 0,05 F+26,9 ml NaOH 0,1 F	12,0
25 ml KCl 0,2 F+66,0 ml NaOH 0,2 F	13,0

[a] Soluții tampon cu valori de pH intermediare pot fi preparate utilizînd diferite volume de soluții de HCl sau NaOH. Compoziția altor amestecuri tampon cu tărie ionică fixă, precum și cele care se utilizează ca soluții tampon fiziologice sînt date în manuale de chimie de specialitate.

iar coeficientul de temperatură sau schimbarea pH-ului odată cu schimbarea temperaturii în jurul a 25°C este prezentată sub forma dpH/dt.

Pentru prepararea soluţiilor nu este nevoie de tehnici experimentale speciale. În general, pentru a se obţine o soluţie tampon cu capacitate ridicată, sarea este cîntărită cu atenţie şi diluată la volumul cunoscut.

Cînd se lucrează cu săruri tampon şi cu soluţiile lor trebuie să se ia unele precauţii:

1. În timpul stocării soluţiei tampon trebuie prevenită creşterea formei cristalelor. În acest scop se adaugă adeseori un cristal de timol.
2. Trebuie să se prevină absorbţia de bioxid de carbon din atmosferă.
3. Sărurile trebuie să fie uscate şi stocate corespunzător în funcţie de proprietăţile lor higroscopice.
4. Temperatura trebuie să fie controlată.

Soluţiile descrise în paragrafele anterioare reprezintă standarde primare pentru măsurătorile de pH şi se utilizează atunci cînd sînt necesare cele mai precise măsurători de pH sau cînd sînt etalonate metodele de măsurare a pH-ului. Deci, ele pot fi utilizate ca standarde de referinţă pentru stabilirea pH-ului diferitelor soluţii, pentru aprecierea calităţii unor noi electrozi sensibili pentru ionii de hidrogen sau la calibrarea celulelor potenţiometrice. Ultimele două aplicaţii vor fi studiate în detaliu, în capitolele viitoare. Dacă soluţiile tampon trebuie să fie utilizate în cadrul unor sisteme biologice, atunci trebuie să se ţină seama de toxicitatea componenţilor lor.

Un compus tipic care conferă condiţii tampon apropiate de pH-ul fiziologic este tris-hidroximetil-aminometanul $(HOCH_2)_3CNH_2$ (numit în mod uzual THAM sau Tris). Acest compus este un standard primar şi are o constantă $K_b = 1{,}26 \times 10^{-6}$ şi este utilizat în mod curent pentru prepararea soluţiilor tampon fiziologice.

Utilizarea soluţiilor pH standard nu este întotdeauna necesară. În multe cazuri, soluţiile tampon sînt preparate din acizi slabi, baze slabe şi sărurile lor.

Dacă aplicaţia implică o etalonare a pH-ului, trebuie luaţi în consideraţie o serie de factori ca: stabilitatea soluţiei tampon, accesibilitatea reactivilor, reactivitatea sărurilor din soluţia tampon cu componenţii celulei potenţiometrice, exactitatea cerută în cazul etalonării respective.

Pe de altă parte, dacă aplicaţia este de natură chimică trebuie să se ia în considerare următorii factori: reactivitatea componenţilor soluţiilor tampon, faţă de reacţia chimică, exactitatea cerută, accesibilitatea reactivilor, volumul şi concentraţia soluţiei tampon precum şi durata de stocare a acesteia.

8.8. NEUTRALIZAREA CA METODĂ VOLUMETRICĂ

Întrucît o reacţie de neutralizare stoechiometrică implică trecerea de la o soluţie acidă la una bazică, presupunînd că un acid este titrat cu o bază, desfăşurarea reacţiei poate fi urmărită prin determinarea pH-ului soluţiei, în funcţie de titrantul adăugat. În mod obişnuit, ca titrant se utilizează o bază tare sau un acid tare.

O reprezentare grafică a pH-ului, funcţie de titrant, este numită curbă de titrare. Cu ajutorul acesteia, este posibil să se determine volumul de titrant necesar pentru neutralizarea probei. Întrucît concentraţia titrantului este cunoscută, se poate calcula cantitatea de probă acidă (sau bazică) prezentă

în soluţie. Aşadar, pentru a înţelege şi pentru a utiliza titrările de neutralizare în cazul analizelor chimice, este necesar să se înţeleagă în primul rînd mecanismul prin care *p*H-ul soluţiei se schimbă odată cu titrantul adăugat şi în al doilea rînd, cum să se determine punctul stoechiometric de neutralizare a reacţiei.

Forma curbelor de titrare variază, fiind influenţată de tăria acidului sau bazei folosite, de concentraţia lor, de proprietăţile soluţiei tampon şi de hidroliza sărurilor ce se formează (de tăria acizilor şi bazelor conjugate care iau naştere). Fiecare dintre aceste efecte a fost ilustrat prin calcule în exemplele de la 8.1. la 8.14.

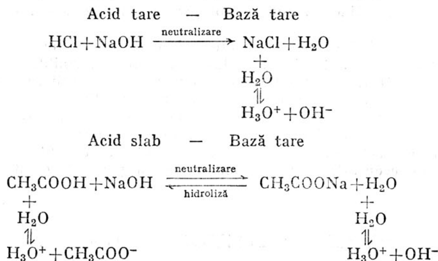
Curbele de titrare reprezintă deci, o combinaţie a acestor calcule, în funcţie de schimbările concentraţiei.

Dacă pentru detectarea punctului final se utilizează un indicator de culoare, titrantul trebuie să fie o soluţie standard a unui acid sau baze tari. În cazul unor metode instrumentale se foloseşte ca titrant un acid sau o bază slabă, deoarece cu acestea se realizează o exactitate superioară.

Titrările de neutralizare pot fi deci împărţite în (1) titrarea unui acid, tare sau slab, cu o bază tare şi (2) titrarea unei baze slabe sau tari, cu un acid tare. Procedeele experimentale sînt în esenţă aceleaşi pentru toate titrările. Trebuiesc luate totuşi unele precauţii pentru ca proba bazică sau titrantul bazic să nu intre în reacţie cu CO_2 din atmosferă. Din aceste motive, adeseori apa este fiartă înainte de a fi utilizată ca solvent şi uneori titrarea este executată în atmosferă de N_2.

Titrări de tipul acid tare sau acid slab-bază tare

Pentru a ne ilustra mai bine acest caz, să presupunem că acidul tare, HCl şi acidul slab, CH_3COOH, sînt titraţi, în mod individual, cu baza tare, NaOH. Cele două reacţii pot fi rezumate în următorul mod:



Diferenţa esenţială între cele două titrări este că, pe parcursul titrării acid slab-bază tare schimbarea *p*H-ului este influenţată întrucîtva de efectul de ionizare, deoarece produsul este o bază conjugată de tărie medie.

Pentru reacţiile de tipul acid tare-bază tare, curba de titrare este determinată în întregime prin calcularea cantităţii de acid, prezentă în orice punct înaintea punctului de echivalenţă şi de cantitatea de bază, prezintă în orice punct după punctul de echivalenţă. Întrucît cele două substanţe sînt electroliţi tari, sînt complet ionizate. Spre deosebire de acest caz, o titrare de tipul acid slab-bază tare este caracterizată de trei efecte de ionizare diferite. *p*H-ul

inițial al soluției de acid slab este dat prin expresia constantei K_a (exemplul 8.1). Se adaugă baza și pînă cînd se ajunge la punctul de echivalență soluția este o soluție tampon (exemplul 8.9). La punctul de echivalență se formează o sare de bază tare-acid slab și astfel pH-ul soluției este determinat de prezența unei baze conjugate de tărie medie, ce intră în hidroliză (exemplul 8.7). După punctul de echivalență, baza tare se adaugă în exces și excesul determină pH-ul soluției. În schema A sînt date ecuațiile necesare pentru calculul complet al celor două tipuri de curbe de titrare.

În fig. 8.1 se prezintă o curbă de titrare calculată pentru titrarea HCl—NaOH, reprezentată în funcție de cantitatea de NaOH în ml și de cantitatea neutralizată, în procente. Panta curbei de titrare este foarte abruptă și, la punctul de echivalență, pentru o mică fracțiune de titrant adăugat, pH-ul se schimbă cu aproape 8 unități de pH. Ca punct final al titrării, trebuie să se descopere tocmai această schimbare abruptă.

Forma curbei de titrare este influențată de concentrația acidului tare și a bazei tari. Acest efect este ilustrat în fig. 8.2. Pe măsură ce concentrația scade, scade și mărimea pantei pH-ului (punctul de echivalență este mereu la $p\text{H}=7$). În acest fel, capacitatea de a detecta punctul final se diminuează. Dacă titrarea este utilizată pentru analize chimice, mai ales cînd se titrează un acid slab sau o bază slabă, limita cea mai scăzută pentru concentrație este de aproximativ 0,001 F.

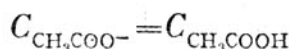
În fig. 8.2 se ilustrează curba de titrare pentru CH_3COOH—NaOH. Atunci cînd această curbă este comparată cu curba de titrare pentru acid tare-bază tare, ies în evidență cîteva caracteristici diferite. Înainte de punctul stoechiometric, pH-ul tinde să se schimbe mai rapid. În cazul titrării acid tare-bază tare, această porțiune a curbei este foarte plată. Așadar, panta pH-ului la punctul de echivalență, este mai mică în cazul titrării acid slab-bază tare.

O altă diferență constă în faptul că punctul de sfîrșit al titrării se află în partea bazică a scalei pH-ului.

Pe măsură ce scade tăria acidului, scade și panta curbei de titrare. În fig. 8.2, curbele de titrare sînt, de asemenea, prezentate în funcție de K_a în comparație cu cea a unui acid tare. Se remarcă faptul că, odată cu scăderea acidității, punctul stoechiometric se deplasează în partea cu pH mai bazic. Aceasta este un rezultat direct al creșterii bazicității datorită formării bazei conjugate în cursul neutralizării. Atunci cînd scopul titrării este analiza chimică, nu este posibil să se determine acizii care au o constantă K_a mai mică de 10^{-8}, prin titrarea în soluții apoase.

Efectul diluării ne conduce la același rezultat ca și în cazul titrărilor de tipul acid tare-bază tare, adică are loc o scădere a pantei pH-ului. Totuși, acest lucru este mai greu de generalizat în cazul acid slab-bază tare, deoarece efectul diluării va fi cu atît mai semnificativ, cu cît acidul devine mai slab. Pentru acidul acetic limita este 0,001 F.

În cazul titrării acidului acetic, CH_3COOH, la punctul de semiechivalență a fost neutralizată jumătate din cantitatea de acid și astfel:



$$C_{CH_3COO^-}=C_{CH_3COOH}$$

ceea ce conduce la:

$$K_a=[H_3O^+] \text{ și } pK_a=p\text{H}$$

Această relație este foarte folositoare deoarece, pentru un acid slab, constanta de ionizare se poate determina cu rapiditate și cu o exactitate medie

Schema A. **Calculul curbelor de titrare în cazul titrării unui acid tare sau a unui acid slab cu o bază tare**

NaOH (ml)	Se consideră că pentru fiecare titrare 40,0 ml de HCl 0,100 F și CH_3COOH ($K_a = 1{,}76 \times 10^{-5}$) sînt titrați cu NaOH 0,100 F Titrarea HCl	Titrarea CH_3COOH
0 ml	$C_{HCl} = C_{H_3O^+} = 0{,}100\ F$ $pH = -\log[H_3O^+]$ $pH = -\log 1{,}00 \times 10^{-1}$ $pH = 1{,}00$	$[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{CH_3COOH}}$ $[H_3O^+] = \sqrt{1{,}76 \times 10^{-5} \times 0{,}100}$ $[H_3O^+] = 1{,}3 \times 10^{-3}\ M$; $pH = 2{,}88$ Vezi exemplul 8.4 pentru discuția aproximării
Pentru orice volum după și înainte de volumul punctului stoechiometric; ca exemplu se consideră 10,0 ml (neutralizat 25 %)	mmoli de acid inițial: 40,0 ml $\times$ 0,100 F = 4,0 mmoli mmoli de bază adăugată: 10,0 ml $\times$ 0,100 F = 1,00 mmoli cantitate de acid rămasă în 50 ml 3,00 moli $[H_3O^+] = \dfrac{\text{mmoli acid}}{\text{volum total, ml}}$ $[H_3O^+] = \dfrac{3{,}00\ \text{mmoli}}{50{,}0\ \text{ml}} = 0{,}0600\ M$ $pH = 1{,}22$	Se calculează mmolii de acid rămași ca și în cazul acidului tare. Deoarece soluția conține un acid slab și sarea sa, ea este o soluție tampon. În consecință: $[H_3O^+] = K_a \dfrac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}}$ sau $pH = pK_a + \log \dfrac{\text{Fracția neutralizată}}{\text{Fracție neneutralizată}}$ (Pentru aproximările folosite vezi exemplul 8.9) $C_{CH_3COOH} = \dfrac{3{,}0\ \text{mmoli}}{50{,}0\ \text{ml}} = 0{,}0600\ M$ $C_{CH_3COO^-} = \dfrac{1{,}0\ \text{mmoli}}{50{,}0\ \text{ml}} = 0{,}0200\ F$ $[H_3O^+] = 1{,}76 \times 10^{-5} \dfrac{0{,}0600}{0{,}0200}$ $[H_3O^+] = 5{,}28 \times 10^{-5}\ M$; $pH = 4{,}28$

9•

40,0 ml (punct stoechiometric)	Deoarece nu există nici acid nici bază: $[H_3O^+]=[OH^-]=1{,}00\times10^{-7}\ M$ $pH=7{,}00$	Este prezentă o sare a unui acid tare — bază slabă și H_3O^+ este dat prin efectul de hidroliză

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{K_{apă}C_{CH_3COO^-}}{K_a}}\left([H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_aK_{apă}}{C_{CH_3COO^-}}}\right)$$

sau

$$[OH^-]=\sqrt{K_b^{CH_3COO^-}\cdot C_{CH_3COO^-}}\left([H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_{apă}^2}{K_b^{CH_3COO^-}-C_{CH_3COO^-}}}\right)$$

Vezi ex. 8.7 pentru discuția aproximărilor

$$C_{CH_3COO^-}=\frac{40{,}0\ \text{ml}\times0{,}100\ F}{80{,}0\ \text{ml}}$$ (Trebuie să se țină seama de diluție)

$$C_{CH_3COO^-}=0{,}0500\ F$$

$$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{1{,}76\times10^{-5}\times1\times10^{-14}}{0{,}0500}}$$

$$[H_3O^+]=1{,}87\times10^{-9}\ M;\ pH=8{,}73$$

50,0 ml (după punctul stoechiometric)

S-a adăugat bază în exces. Așadar, pentru orice volum peste punctul stoechiometric, pH-ul este determinat de către excesul de bază

mmoli de bază adăugată	$50{,}0\ \text{ml}\times0{,}100\ F=$	5,00 mmoli
mmoli de acid inițiali	$40{,}0\ \text{ml}\times0{,}100\ F=$	4,00 mmoli
exces de bază în:	90,0 ml	1,00 mmoli

$$C_{OH^-}=\frac{1{,}00\ \text{mmoli}}{90{,}0\ \text{ml}}=1{,}11\times10^{-2}\ F$$

$$[H_3O^+]=9{,}01\times10^{-13}\ M;\ pH=12{,}05$$

În cazul titrării unui acid slab hidroliza datorată prezenței sării de acid slab-bază tare este neglijabilă.

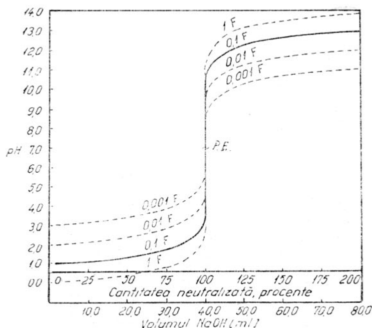


Fig. 8-1. Curbă de titrare calculată pentru titrarea a 40,0 ml de HCl 0,100 *F* cu NaOH 0,100 *F*. Efectul diluării titrantului și probei este ilustrat prin liniile punctate.

prin măsurarea *p*H-ului la punctul de semiechivalență al titrării. Pe măsură ce tăria acidului crește sau scade față de valoarea $K_a = 10^{-5}$, se micșoreaz, în mod simțitor exactitatea determinării lui K_a prin această metodă. Totuși cu ajutorul unei expresii mai exacte este posibil să se obțină, pentru K_a, valori exacte chiar în cazul acizilor mai tari sau mai slabi.

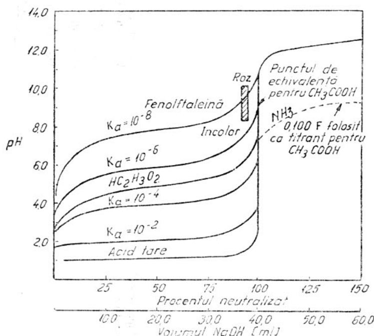


Fig. 8-2. Curbă de titrare calculată pentru titrarea CH_3COOH 0,100 *F* cu NaOH 0,100 *F* și efectul K_a asupra curbei de titrare.

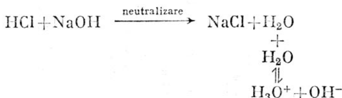
Titrări de tipul bază tare sau bază slabă-acid tare

Titrarea unei baze tari sau slabe cu un acid tare este similară cu titrarea unui acid tare sau slab. Principala diferență constă în faptul că *p*H-ul se schimbă în direcție inversă și că modul în care se comportă baza slabă este influențat de lipsa ionizării complete.

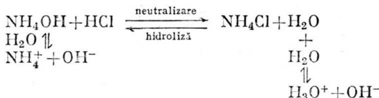
Dacă scopul principal este analiza chimică, pentru determinarea exactă a unei baze slabe, limitele sînt reprezentate de valoarea constantei $K_b=10^{-8}$ și de nivelul de concentrație de 0,001 *F*. Motivele sînt aceleași ca cele prezentate în paragrafele referitoare la titrările acizilor tari sau slabi.

Cele două reacții individuale care au loc pot fi rezumate astfel:

Bază tare-Acid tare



Bază slabă-Acid tare



O titrare de tipul bază tare-acid tare se calculează determinîndu-se (1) dacă acidul sau baza este în exces și (2) care este nivelul de concentrație. La punctul de echivalență soluția este neutră, deci *p*H-ul este 7.

În cazul titrării de tipul bază slabă-acid tare, trebuie să fie luat în considerare efectul de ionizare. Așadar, *p*H-ul inițial este dat de expresia de ionizare pentru o bază slabă, în timpul titrării este prezent un sistem tampon, la punctul stoechiometric soluția este acidă datorită prezenței produsului de neutralizare care este un acid de tărie moderată (hidroliză) și după punctul stoechiometric se adaugă acid tare în exces. În schema B sînt date ecuațiile necesare pentru calculul celor două tipuri de curbe de titrare.

La jumătatea titrării unui acid slab, în această zonă tampon, concentrațiile sînt:

$$C_{NH_4^+}=C_{NH_4OH}$$

Așadar,

$$K_b=[OH^-];\ pK_b=pOH$$

sau:

$$K_b=\frac{K_{apă}}{[H_3O^+]};\quad pH=pK_{apă}-pK_b$$

Deci, prin examinarea curbei de titrare este posibilă o bună determinare semicantitativă a pK_b. Limitele exactității unei determinări a pK_b prin această metodă sînt similare celor ale unui sistem de acid slab.

Schema B. **Calculul curbelor de titrare în cazul titrării unei baze tari sau a unei baze slabe cu un acid tare**

HCl (ml)	Se consideră că pentru fiecare titrare 40 ml de NaOH 0,100 F și NH_3 ($K_b = 1{,}79 \times 10^{-5}$) sînt titrați cu HCl 0,100 F	
	Titrarea NaOH	Titrarea NH_3
0 ml	$C_{NaOH} = C_{OH} = 0{,}100\ F$ $pOH = -\log[OH^-]$ $pOH = -\log 1{,}00 \times 10^{-1}$ $pOH = 1{,}00;\ pH = 13{,}00$	$[OH^-] = \sqrt{K_b C_{NH_3}}$ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{apă}^2}{K_b C_{NH_3}}}$ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(1{,}00 \times 10^{-14})^2}{1{,}79 \times 10^{-5} \times 0{,}100}}$ $[H_3O^+] = 7{,}48 \times 10^{-12}\ M;\ pH = 11{,}13$ (vezi ex. 8.6 pentru discuția aproximărilor)
Pentru orice volum după și înainte de volumul punctului stoechiometric. De exemplu, se consideră 10 ml (nutralizat, în proporție de 25%).	mmoli de bază inițială: $40{,}0\ ml \times 0{,}100\ F = 4{,}00$ mmoli mmoli de adăugat $10{,}0\ ml \times 0{,}100\ F = \underline{1{,}00}$ mmoli cantitatea de: acid rămasă în: $50{,}0\ ml = 3{,}000$ mmoli $[OH^-] = \frac{\text{mmoli acid}}{\text{volum total, ml}}$ $[OH^-] = \frac{3{,}00}{50{,}0} = 0{,}0600\ M$ $pOH = 1{,}22;\ pH = 12{,}78$	Se calculează numărul de milimoli de bază rămași ca și în cazul bazei tari. Deoarece soluția conține o bază slabă și sarea sa, ea este o soluție tampon Deci: $[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}$ sau $[H_3O^+] = \frac{K_{apă}}{K_b} \cdot \frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_3}}$ și $pH = pK^{NH_4^+} + \log \frac{\text{Fracția neneutralizată}}{\text{Fracția neutralizată}}$ sau $pH = pK_{apă} - pK_b + \log \frac{\text{Fracția neneutralizată}}{\text{Fracția neutralizată}}$

(vezi ex. 8.11 pentru discuţia aproximărilor)

$$C_{NH_4^+} = \frac{1,0 \text{ mmoli}}{50,1 \text{ ml}} = 0,0200\ F$$

$$C_{NH_3} = \frac{3,0 \text{ mmoli}}{50,0 \text{ ml}} = 0,0600\ F$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,00 \times 10^{-14} \times 0,0200}{1,79 \times 10^{-5} \times 0,0600}$$

$[H_3O^+] = 1,86 \times 10^{-10}\ M$; $pH = 9,73$

40,0 ml (punctul stoechiometric

Deoarece nu există nici acid nici bază $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00 \times 10^{-7}\ M$

$pH = 7,00$

La punctul de echivalenţă este prezentă o sare a unei baze tari-acid slab. Aşadar, H_3O^+ este dat prin efectul de hidroliză şi:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{apă}}{K_b} C_{NH_4^+}};\quad [H_3O^+] = \sqrt{K^{NH_4^+} C_{NH_4^+}}$$

(vezi ex. 8.8 pentru discuţia aproximărilor)

$$C_{NH_4^+} = \frac{40,0 \text{ ml} \times 0,100\ F}{80,0 \text{ ml}} = 0,0500\ F$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{1,00 \times 10^{-14} \times 0,0500}{1,79 \times 10^{-5}}}$$

$[H_3O^+] = 5,29 \times 10^{-6}\ M$; $pH = 5,28$

50,0 ml (după punctul stoechiometric)

S-a adăugat acid în exces. Aşadar, pentru orice volum peste punctul stoechiometric pH-ul este determinat de către excesul de acid

mmoli de acid adăugat:	50,0 ml × 0,10 F	= 5,00 mmoli
mmoli de bază iniţiali:	40,0 ml × 0,100 F	= 4,00 mmoli
exces de acid în:	90,0 ml	= 1,00 mmoli

$$C_{H_3O^+} = \frac{1,00 \text{ mmoli}}{90,0 \text{ ml}} = 1,11 \times 10^{-2}\ F$$

$[H_3O^+] = 1,11 \times 10^{-2}\ M$; $pH = 1,96$

În cazul titrării unei baze slabe hidroliza datorată prezenţei sării de bază slabă-acid tare este neglijabilă.

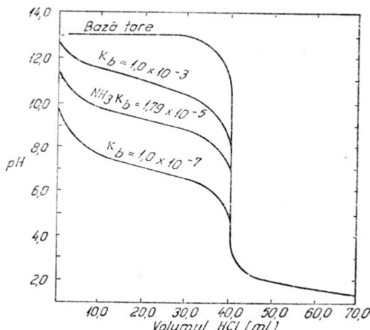


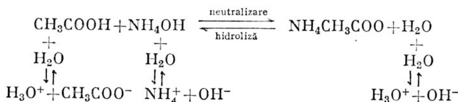
Fig. 8-3. Curbe de titrare care ilustrează efectul constantei K_b. Curbele calculate pentru titrarea a 40,0 ml bază slabă 0,100 F cu HCl 0,100 F.)

În fig. 8.3 sînt ilustrate curbele de titrare calculate pentru cazul titrării unei baze tari și unei baze slabe. Se ilustrează de asemenea și efectul constantei K_b. Trebuie să se remarce faptul că, în ceea ce privește concluziile privind sistemele bază tare-acid tare și bază slabă-acid tare, acestea sînt similare cu titrarea acizilor cu baze tari. Principala diferență constă în direcția schimbării pH-ului.

Titrări de tipul acid slab-bază slabă

Din punct de vedere al analizei, titrarea unei baze slabe cu un acid slab sau vice versa nu prezintă o curbă de titrare folositoare. Desigur are loc reacția acid-bază, dar schimbarea pH-ului în timpul titrării este puternic influențată de hidroliză și ionizare.

Diferitele etape de echilibru pot fi rezumate după cum urmează:



$$CH_3COOH + NH_4OH \underset{\text{hidroliză}}{\overset{\text{neutralizare}}{\rightleftharpoons}} NH_4CH_3COO + H_2O$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_4OH + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Aspectul titrării CH_3COOH cu NH_4OH poate fi descris în mod calitativ luînd în considerare numai punctele de 0, 50, 100, 150 și 200% neutralizare.

pH-ul la 0% neutralizare este pH-ul unei soluții de acid slab. Dacă este utilizată o soluție de CH_3COOH 0,100 F, pH-ul este de 2,88. Utilizînd ca titrant o soluție de NH_3 0,100 F, la 50% neutralizare

$$pH = pK_a = 4{,}75$$

În realitate, pH-ul va fi ceva mai mare decît această valoare, deoarece soluția conține un acid slab și o sare a unui acid slab-bază slabă care este

upusă hidrolizei. Cu toate acestea, în calcule, hidroliza se consideră neglijabilă.

La 100% neutralizare, pH-ul este calculat plecînd de la ecuația (8.31)

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \times 1,76 \times 10^{-5}}{1,79 \times 10^{-5}}} = 9,92 \times 10^{-8}\ M$$

$$pH = 7,01.$$

După punctul de echivalență, soluția este o soluție tampon compusă din CH_3COONH_4 și NH_4OH. Dacă se neglijează diluarea, la 150% neutralizare se poate calcula în mod aproximativ pH-ul, prin înlocuire în expresia constantei K_b pentru o soluție tampon (vezi exemplul 8.11), unde:

$$\frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}} \cong \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]} \cong \frac{2}{1}$$

și, deci

$$[OH^-] = 8,95 \times 10^{-6}\ M;\ pH = 8,95$$

La 200% neutralizare raportul va fi

$$\frac{C_{NH_4^+}}{C_{NH_4OH}} \cong \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]} \cong \frac{1}{1}$$

și

$$K_b = [OH^-] = 1,79 \times 10^{-5}\ M;\ pH = 9,25$$

Pentru aceste calcule s-a făcut presupunerea că hidroliza ionului de acetat nu contribuie la modificarea pH-ului. Totuși, în cazul calculelor precise trebuie luată în considerare și influența acestuia.

În fig. 8.2 s-a arătat o reprezentare grafică a valorilor aproximative ale pH-ului, în funcție de procentul de neutralizare. Schimbarea pH-ului la punctul stoechiometric nu este bine definită și de aceea nu se poate detecta, cu mijloace obișnuite, un punct final exact.

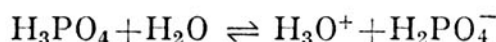
În acest caz, aflarea punctului final prin mijloace obișnuite implică potențiometria sau utilizarea indicatorilor. În realitate, în cazul titrărilor de tipul acid slab-bază slabă punctele final sînt determinate în mod rapid și exact prin măsurarea schimbării conductanței, schimbului de căldură sau modificarea absorbției energiei radiante. De asemenea, dacă în locul apei se alege un solvent adecvat, multe titrări acid slab-bază slabă pot fi urmărite prin potențiometrie sau cu ajutorul indicatorilor. În consecință, pentru analize se poate folosi și titrarea de tipul acid slab-bază slabă.

8.9. ACIZI ȘI BAZE POLIFUNCȚIONALE

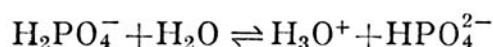
Mulți acizi și multe baze au capacitatea de a furniza mai mult decît un ion de hidroniu sau de hidroxid per moleculă și sînt numiți acizi poliprotici sau baze polifuncționale. În cazul unui acid sau baze slabe, transferarea fiecărui proton sau respectiv ion de hidroxid, constituie o etapă de echilibru separată caracterizată prin constanta sa de echilibru. În consecință, pentru aceste sisteme, orice calcul precis trebuie să ia în considerare toate etapele de

ionizare. Posibilele aproximații vor fi determinate de mărimea fiecărei constante de ionizare, de diferența dintre constantele etapelor consecutive, precum și de scopul în care se face calculul respectiv. În general, se obțin rezultate acceptabile dacă sistemele poliprotice sînt considerate a fi o serie de etape individuale. În consecință, fiecare sistem este examinat identificîndu-se etapa de echilibru principală utilizată pentru calcul. Cu cît constantele consecutive au o valoare mai apropiată, cu atît eroarea de calcul devine mai mare. Așadar, trebuie să se admită că rezultatele nu sînt exacte, gradul de eroare putînd fi estimat prin introducerea rezultatelor aproximative în ecuații ce caracterizează mult mai exact un sistem de echilibru din mai multe etape.

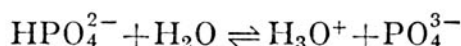
Un acid slab tipic este H_3PO_4, etapele de ionizare și constantele fiind date prin următoarele reacții și relații:



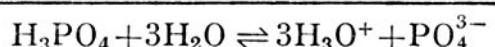
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$$



$$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}5 \times 10^{-3}$$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4]} = 6{,}2 \times 10^{-8}$$

$$K_{a_3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}8 \times 10^{-13}$$

$$K = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

Atunci cînd constantele K_a (sau K_b) diferă cel puțin printr-un factor de ordinul a 10^{-3} și nu sînt mai mici decît $10^{-8}...10^{-9}$, este de așteptat ca pentru fiecare etapă de ionizare să apară o modificare bruscă a *p*H-ului în curba de titrare.

În consecință, pentru acest sistem, calculele sînt parțial simplificate, deoarece acesta poate fi tratat ca un amestec de trei acizi slabi, ultimul fiind prea slab pentru a fi titrat.

Trebuie să se remarce, de asemenea, faptul că, la neutralizarea H_3PO_4 se formează una după alta, trei baze conjugate, tăria lor fiind în următoarea ordine $PO_4^{3-} > HPO_2^{2-} > H_2PO_3^-$. Cele două forme protonate sînt amfoterice, această proprietate influențînd *p*H-ul soluțiilor acestor săruri.

Înainte de a trece la calculul curbei de titrare, să luăm în considerare calculul *p*H-ului pentru soluțiile sărurilor unui acid poliprotic.

Exemplul 8.15. Să se calculeze *p*H-ul pentru o soluție de NaH_2PO_4 0,100 *F*.

Se iau în considerare numai primele două etape de echilibru deoarece următoarea ionizare, pînă la PO_4^{3-}, este neglijabilă. Din a doua etapă de ionizare, rezultă:

$$[H_3O^+] = [HPO_4^{2-}]$$

Totuși, o parte din H_3O^+ se combină cu $H_2PO_4^-$ pentru a forma H_3PO_4. Așadar, ecuația corectă este:

$$[H_3PO_4]+[H_3O^+]=[HPO_4^{2-}]^*$$

Înlocuind pe H_3PO_4 și pe HPO_4^{2-} cu expresiile obținute din relațiile pentru K_{a_1} și K_{a_2}, rezultă că

$$\frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{K_{a_1}}+[H_3O]=\frac{K_{a_2}[H_2PO_4^-]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_2PO_4^-]}{K_{a_1}+[H_2PO_4^-]}}$$

Dacă $[H_2PO_4^-]$ este foarte mare, comparativ cu K_{a_1}, atunci ecuația se simplifică la:

$$[H_3O^+]=\sqrt{K_{a_1}\cdot K_{a_2}} \tag{8.40}$$

Așadar, pentru soluția de NaH_2PO_4, *p*H-ul este independent de concentrație, în cazul în care este îndeplinită condiția de mai sus

$$[H_3O^+]=\sqrt{7{,}5\times10^{-3}\times6{,}2\times10^{-8}}=2{,}15\times10^{-5}\ M$$

$$pH=4{,}67$$

Exemplul 8.16. Să se calculeze *p*H-ul pentru o soluție de Na_2HPO_4 0,100 *F*.

Acest calcul este analog cu exemplul 8.15, cu excepția faptului că în acest caz trebuie să fie luate în considerare constantele K_{a_2} și K_{a_3}. În mod similar cu exemplul 8.15, $[H_3O^+]$ este dată de relația:

$$[H_3O^+]=\sqrt{K_{a_2}\cdot K_{a_3}} \tag{8.41}$$

numai dacă $[HPO_4^{2-}]$ este foarte mare în comparație cu K_{a_2}, așadar

$$[H_3O^+]=\sqrt{6{,}2\times10^{-8}\times4{,}8\times10^{-13}}=1{,}73\times10^{-10}\ M;\quad pH=9{,}76.$$

---

* Problemele de echilibru complicate sînt adeseori calculate, în special atunci cînd se doresc calcule precise, prin utilizarea echilibrărilor de masă, echilibrărilor de potențial și condiției protonice dacă echilibrul include un sistem acid-bază. Echilibrarea de masă este o relație matematică care stabilește că un atom dat sau un grup de atomi rămîne constant pe tot parcursul reacției chimice. Echilibrarea de potențial este o relație de electroneutralitate și se obține prin calcularea numărului sarcinilor pozitive per unitatea de volum și egalarea lui cu numărul de sarcini negative per unitatea de volum. Condiția protonică se obține scriind o echilibrare de masă bazată pe H^+, o alta bazată pe OH^-, o echilibrare a protonilor sau plecînd de la echilibrarea potențialului.

În cazul exemplului 8.15 echilibrarea de sarcină și echilibrarea de masă sînt:

$$[H_3O^+]+[Na^+]=[OH^-]+[H_2PO_4^-]+2[HPO_4^{2-}]+3[PO_4^{3-}]\ \text{(echilibrare de potențial)}$$

$$[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]=0{,}10\ \text{(echilibrare de masă pentru P)}$$

$$[Na^+]=0{,}10\ \text{(echilibrare de masă pentru Na).}$$

Condiția protonică se obține prin combinarea celor trei ecuații eliminînd $[H_2PO_4^-]$ și deci

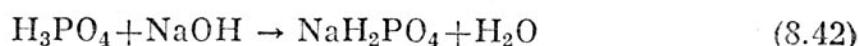
$$[H_3O^+]+[H_3PO_4]=[OH^-]+[HPO_4^{2-}]+2[PO_4^{3-}]$$

Deoarece soluția trebuie să fie acidă, concentrația de $[OH^-]$ și $[PO_4^{3-}]$ trebuie să fie neglijabilă, în comparație cu a celorlalți termeni. Aceasta conduce la ecuația:

$$[H_3PO_4]+[H_3O^+]=[HPO_4^{2-}]$$

Să considerăm acum titrarea a 30,0 ml de H_3PO_4 0,100 *F* cu o soluție de NaOH 0,100 *F*. Pe baza constantelor K_a, trebuie să ne așteptăm la două modificări bruște ale *p*H-ului în curba de titrare.

Pentru reacția corespunzătoare primei modificări bruște, stoechiometria este:



$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O \qquad (8.42)$$

Pentru a doua modificare, bruscă, reacția este următoarea:



$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O \qquad (8.43)$$

La începutul titrării, *p*H-ul este determinat de prima ionizare. Deci, calculul se reduce la cazul unui acid monoprotic.

$$[H_3O^+] \cong [H_2PO_4^-]$$

$$C_{H_3PO_4} = 0,100 \cong [H_3PO_4]$$

Înlocuind în expresia lui K_{a_1}, rezultă:

$$7,5 \times 10^{-3} = \frac{[H_3O^+][H_3O^+]}{(0,100)}$$

$$[H_3O^+] = 2,75 \times 10^{-2}\ M;\ pH = 1,56$$

Dacă se presupune că nu sînt implicate alte etape de ionizare, prin adăugarea a 15,0 ml de titrant jumătate din H_3PO_4 se transformă în NaH_2PO_4.

$$[H_3PO_4] \cong [H_2PO_4^-]^*$$

Înlocuind în expresia lui K_{a_1}, rezultă:

$$[H_3O^+] = K_{a_1} = 7,5 \times 10^{-3};\ pH = 2,12.$$

Acesta este punctul de mijloc pentru prima modificare bruscă a *p*H-ului. Calculul altor puncte înainte de a se atinge primul punct de echivalență necesită calcularea cantităților de H_3PO_4 și $H_2PO_4^-$ din soluție ca și cum aceasta ar fi un acid slab monoprotic. De asemenea, această parte a curbei de titrare este un domeniu de soluție tampon.

La primul punct stoechiometric, fiind adăugat 30,0 ml de titrant, soluția conține NaH_2PO_4. *p*H-ul său se calculează ca și în exemplul 8.15.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = 2,15 \times 10^{-5}; pH = 4,67$$

Continuarea adăugării de titrant implică o neutralizare, conform reacției (8.43). Calculul este simplificat deoarece sînt implicate numai două specii, $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-}. Așadar sistemul este o soluție tampon și concentrația sa de H_3O^+ este dată prin expresia constantei de echilibru, K_{a_2}. Dacă se adaugă 45,0 ml de NaOH 0,100 *F*, se atinge punctul de mijloc al celui de al doilea salt și atunci:

$$[H_2PO_4^-] \cong [HPO_4^{2-}]^{**}$$

Înlocuind în expresia pentru K_{a_2}, rezultă:

$$[H_3O^+] = K_{a_2} = 6,2 \times 10^{-8};\ pH = 7,21.$$

Valorile *p*H-ului pentru diferite volume de titrant după primul salt și înainte de cel de al doilea, se vor calcula ca și cum sistemul ar fi un acid mono-

* O expresie mai exactă trebuie să ia în considerare ionizarea H_3PO_4 și hidroliza $H_2PO_4^-$.
** O expresie mai exactă trebuie să ia în considerare disocierea și hidroliza fiecărei specii.

protic. Așadar, concentrațiile de $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} prezente în soluție se vor determina cu ajutorul cantității de bază adăugată.

La 60,0 ml, se atinge punctul de echivalență pentru a doua etapă de neutralizare și specia principală din soluție va fi HPO_4^{2-}. Dacă presupunem că aceasta este singura specie, se poate folosi expresia din exemplul 8.16:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a_3}} = 1{,}72 \times 10^{-10}\ M;\ pH = 9{,}76.$$

Nu se mai observă un al treilea salt, deoarece de aici înainte pH-ul se schimbă în mod gradat pe măsură ce are loc o viitoare neutralizare (K_{a_3} este foarte mică).

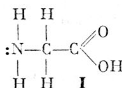
În consecință, dacă se neglijează diluarea, se poate presupune că pH-ul se va apropia, în mod gradat, de valoarea 13. În fig. 8.4 este ilustrată o reprezentare a pH-ului calculat, în funcție de cantitatea de titrant, exprimată în ml.

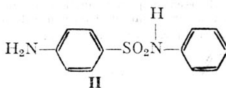
Ceilalți acizi poliprotici pot fi tratați în același mod. În funcție de valorile lui K_a și ale concentrației acidului pot fi făcute sau nu aproximări.

În cazul titrării bazelor polifuncționale cu acizi tari, calculul pH-ului este similar cu excepția faptului că ecuațiile sînt scrise în termeni de K_b.

Molecule cu proprietăți acide și bazice

Unele sisteme se prezintă în mod diferit, conținînd atît grupuri acide, cît și bazice. Multe dintre acestea sînt molecule organice și prezintă interes din punct de vedere farmaceutic și biologic. Două exemple tipice le reprezintă aminoacizii și sulfonamidele. Cel mai simplu aminoacid, glicina (**I**) și sulfanilanilida (**II**) sînt prezentate mai jos:





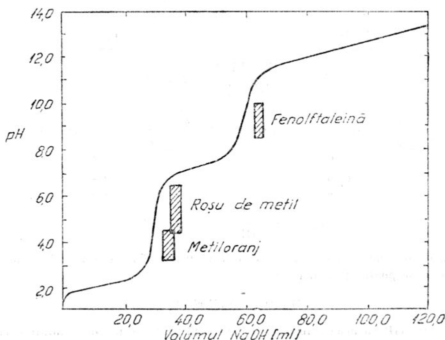
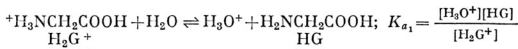
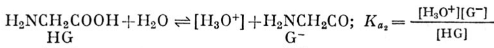


Fig. 8-4. Curbă de titrare calculată pentru titrarea a 30 ml H_3PO_4 0,100 F cu NaOH 0,100 F.

Discuţia asupra etapelor de echilibru şi efectuarea calculelor pentru pH-ul soluţiilor acestor compuşi sînt similare cu cazul acizilor poliprotici. Luînd drept exemplu glicina, etapele de ionizare sînt:



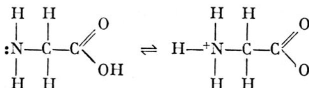
$$\underset{\underline{H_2G^+}}{{}^+H_3NCH_2COOH} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\underline{HG}}{H_2NCH_2COOH}; \quad K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HG]}{[H_2G^+]}$$



$$\underset{\underline{HG}}{H_2NCH_2COOH} + H_2O \rightleftharpoons [H_3O^+] + \underset{\underline{G^-}}{H_2NCH_2CO}; \quad K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][G^-]}{[HG]}$$

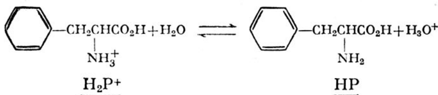
Aşadar, constantele de echilibru sînt prezentate sub formă de constante de ionizare succesive ale formei cu cel mai mare număr de protoni, iar sistemul este tratat ca un acid poliprotic.

Trebuie să se noteze faptul că unii compuşi care au atît proprietăţi acide cît şi bazice cum ar fi glicina, la o valoare anumită a pH-ului se prezintă sub formă neutră. Totuşi, se observă că soluţiile lor posedă un caracter ionic, datorită ionizării interne. În cazul glicinei, formele neutre şi ionizarea internă sînt:

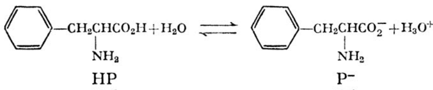


Exemplul 8.17. Să se calculeze pH-ul unei soluţii de fenilalanină 0,0100 F. Fenilalanina este un aminoacid esenţial pentru nutriţia umană şi nu este sintetizat de organismul uman. Doza recomandată, pentru un adult normal, este de aproximativ 2,2 g/zi.

Etapele de echilibru sînt următoarele:



$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HP]}{[H_2P^+]} = 2{,}63 \times 10^{-3}$$



$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][P^-]}{[HP]} = 5{,}76 \times 10^{-10}$$

Comparînd mărimile lui K_{a_1} şi K_{a_2} rezultă că principala specie a fenilalaninei trebuie să fie HP. Aşadar, se poate aproxima că:

$$[HP] \simeq C_{HP} = 0{,}0100\ M$$

O parte din HP va disocia formînd P^-, iar altă parte va hidroliza formînd H_2P^+, astfel concentraţia de H_3O^+ va fi:

$$[H_3O^+] = [P^-] - [H_2P^+]$$

Această ecuaţie implică o aproximare întrucît se consideră că $[H_3O^+]$ şi $[OH^-]$, rezultatele din ionizarea apei, sînt neglijabile. Pentru a le lua în considerare, în partea dreaptă a ecuaţiei trebuie adăugat termenul $[OH^-]$, care este egal cu $K_{apă}/[H_3O^+]$.

Înlocuind valorile lui $[P^-]$ şi $[H_2P^+]$ din expresiile lui K_{a_1} şi K_{a_2}, rezultă:

$$[H_3O^+]=\frac{K_{a_2}[HP]}{[H_3O^+]}-\frac{[H_3O^+][HP]}{K_{a_1}}$$

Aranjind ecuaţia în alt mod, rezultă:

$$K_{a_1}[H_3O^+]^2=K_{a_1}\cdot K_{a_2}[HP]-[H_3O^+]^2[HP]$$

$$[H_3O^+]^2=\frac{K_{a_1}K_{a_2}[HP]}{K_{a_1}+HP}$$

Înlocuind cu valorile numerice, rezultă:

$$[H_3O^+]^2=\frac{(2,63\times10^{-3})(5,76\times10^{-10})(1,00\times10^{-2})}{2,63\times10^{-3}+1,00\times10^{-2}}=1,199\times10^{-12}$$

$$[H_3O^+]=1,09\times10^{-6};\ pH=5,96.$$

8.10. TITRAREA SĂRURILOR

În general, sărurile acizilor şi bazelor slabe, inclusiv ale acizilor poliprotici şi bazelor polifuncţionale, pot fi titrate în mod cantitativ. Numărul salturilor din curba de titrare va depinde de numărul constantelor K_a sau K_b, de mărimea lor şi de diferenţa între ele. În tabelul 8.5 sînt prezentate unele din sărurile ce pot fi titrate.

Tabelul 8.5. **Listă parţială a sărurilor acide şi bazice care pot fi titrate în mod cantitativ**

	Săruri bazice[a]	
Na_2CO_3	NaH_2PO_4	$NaCN$
$NaHCO_3$	$NaBO_2$	Na_3AsO_4
Na_2HPO_4		
	Săruri acide[a]	
Săruri de tipul RNH^+X^- unde X^- este un anion al unui acid tare		
	Clorhidrat de piridină	
	Clorhidrat de anilină	

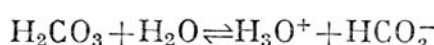
[a] Condiţia generală este: constanta de hidroliză trebuie să fie $\leq 10^{-7}$. Pentru sărurile bazice, $K_H=K_{apă}/K_a<10^{-7}$ şi pentru sărurile acide, $K_H=K_{apă}/K_b<10^{-7}$. Aşadar K_a sau K_b trebuie să fie mai mici decît 10^{-7}.

Un exemplu tipic îl reprezintă titrarea Na_2CO_3 cu un titrant standard de HCl. Calculul curbei de titrare este similar cu calculele precedente, deoarece ionul de carbonat este baza conjugată a acidului carbonic*. Aşadar, curba titrare poate fi împărţită în cîteva segmente. Pentru o soluţie de carbonat, pH-ul iniţial este determinat de bazicitatea bazei conjugate (hidroliză). În

* Acidul carbonic, H_2CO_3, nu există în această formă, în realitate prezentîndu-se sub forma de CO_2 dizolvat în apă. În acest text, de cîte ori se utilizează termenul H_2CO_3, în realitate se referă la CO_2/H_2O.

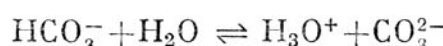
continuare pe măsură ce se adaugă titrant (HCl), curba de titrare trece printr-un domeniu tampon determinată de raportul CO_3^{2-}/HCO_3^-, apoi printr-un punct stoechiometric corespunzător formării de HCO_3^-, printr-un domeniu tampon determinat de raportul HCO_3^-/H_2CO_3 și printr-un al doilea punct de echivalență corespunzînd formării de H_2CO_3. Aceasta reprezintă exact reversul titrării H_2CO_3 cu NaOH.

Să presupunem că se titrează 20,0 ml de Na_2CO_3 0,100 *F* cu HCl 0,100 *F*. Expresiile corespunzătoare ionizării sînt:



$$H_2CO_3+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-$$

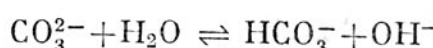
$$K_{a_1}=\frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}=4,47\times10^{-7}$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_{a_2}=\frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}=4,68\times10^{-11}$$

*p*H-ul inițial este determinat de hidroliza Na_2CO_3:



$$CO_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

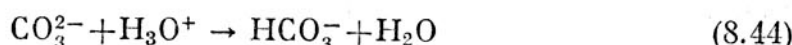
Dacă hidroliza HCO_3^- este neglijabilă, sistemul poate fi tratat ca o stare a unui acid monoprotic slab (v. exemplul 8.7). În consecință:

$$C_{CO_3^{2-}}=0,100\ F$$

$$[H_3O^+]=\sqrt{\frac{K_{apă}\cdot K_{a_2}}{C_{CO_3^{2-}}}}=\sqrt{\frac{1\times10^{-14}\times4,68\times10^{-11}}{0,100}}$$

$$[H_3O^+]=2,16\times10^{-2}\ M;\ pH=11,67.$$

Pe măsură ce se adaugă titrant, are loc neutralizarea:



$$CO_3^{2-}+H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O \qquad (8.44)$$

Deci, în cazul în care etapele de hidroliză și ionizare sînt neglijabile, în domeniul tampon pînă la primul punct de echivalență, *p*H-ul este determinat de raportul dintre $C_{HCO_3^-}$ și $C_{CO_3^{2-}}$ și de K_{a_2}. Pentru 10,0 ml de titrant adăugat:

$$C_{HCO_3^-}=C_{CO_3^{2-}}$$

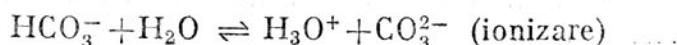
și

$$[H_3O^+]=K_{a_2}=4,68\times10^{-11};\ pH=10,33.$$

Primul punct de echivalență este atins, atunci cînd se adaugă 20,0 ml de titrant de HCl. Produsul reacției este baza conjugată, HCO_3^-, care este amfoteră (are atît proprietăți acide, cît și bazice). Așadar, ea este implicată în cîteva etape de hidroliză:



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \ \text{(hidroliză)}$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \ \text{(ionizare)}$$

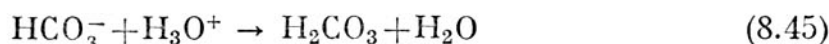
*p*H-ul condiției de echilibru va fi acid sau bazic, în funcție de mărimea relativă a constantelor de echilibru corespunzătoare acestor procese.

Dacă pentru concentrația ionului de hidroniu a acestui fel de soluții se dorește o expresie riguroasă, trebuie să se ia în considerare și aceste procese. Totuși, se poate efectua și un calcul aproximativ folosind ecuația (8.40). De exemplu, dacă se calculează H_3O^+, aceasta va fi:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = \sqrt{4{,}47 \times 10^{-7} + 4{,}68 \times 10^{-11}} = 4{,}57 \times 10^{-9}\ M$$

și pH-ul este 8,34.

Dacă se adaugă în continuare HCl, se ajunge la a doua etapă de neutralizare:



$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O \qquad (8.45)$$

Dacă se adaugă 30,0 ml de acid se atinge punctul de semiechivalență al reacției de mai sus, iar pe parcursul acestei porțiuni tampon a curbei de titrare, concentrația ionului de hidroniu este determinată de raportul dintre $C_{H_2CO_3}$ și $C_{HCO_3^-}$. Așadar:

$$C_{H_2CO_3} = C_{HCO_3^-}$$

și

$$[H_3O^+] = K_{a_1} = 4{,}47 \times 10^{-7}\ M; \quad pH = 6{,}35.$$

Pentru cea de a doua etapă de neutralizare, punctul de echivalență este atins atunci cînd în soluție se adaugă 40,0 ml de HCl. Deoarece produsul reacției este un acid slab, concentrația ionului de hidroniu poate fi calculată utilizînd expresiile ce caracterizează o soluție a unui acid slab.

Pentru a putea face o aproximare, să presupunem că a doua etapă este neglijabilă, în comparație cu prima. Deci, H_2CO_3 este tratat ca și un acid monoprotic, iar concentrația ionului de hidroniu poate fi calculată din expresia constantei K_{a_1} (v. exemplul 8.4). Concentrația de H_2CO_3 se calculează luînd în considerare și diluția ce are loc. Întrucît Na_2CO_3 este transformat în H_2CO_3, la punctul de echivalență, concentrația de H_2CO_3 este dată de:

$$C_{H_2CO_3} = \frac{20{,}0\ \text{ml} \times 0{,}100\ F}{20{,}0\ \text{ml} + 40{,}0\ \text{ml}} = 3{,}33 \times 10^{-2}\ F$$

Așadar,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot C_{H_2CO_3}} = \sqrt{4{,}47 \times 10^{-7} \times 3{,}33 \times 10^{-2}}$$

$$[H_3O^+] = 1{,}27 \times 10^{-4}\ M; \quad pH = 3{,}90.$$

După punctul de echivalență, pH-ul este determinat de prezența acidului tare în exces.

Aceste valori ale pH-ului sînt reprezentate în fig. 8.5.

În vecinătatea punctelor de semiechivalență pentru cele două salturi, sînt prezente două domenii tampon caracterizate prin rapoartele CO_3^{2-}/HCO_3^- și HCO_3^-/H_2CO_3. În consecință, pe parcursul acestui segment al curbei de titrare, pH-ul se schimbă foarte puțin.

Primul punct de echivalență poate fi detectat, utilizînd ca indicator fenolftaleina. Pentru cel de al doilea, adeseori este utilizat metil-oranjul (pH = 3,2 – 4,4). Se poate folosi, de asemenea roșu de metil. Din tabelul 8.8 se poate vedea că roșul de metil își schimbă culoarea în domeniul de pH 4,8 – 6,0. Dacă se utilizează acest indicator, schimbarea de culoare se petrece în mod prematur față de punctul de echivalență. Tehnica experimentală

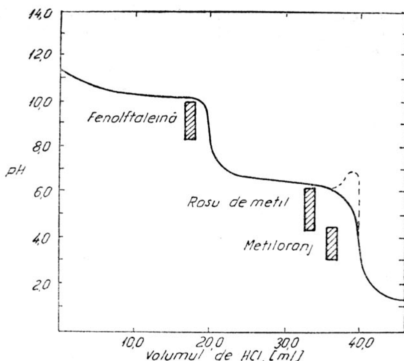


Fig. 8-5. Curba de titrare calculată pentru titrarea a 20,0 ml de Na_2CO_3 0,100 *F* cu HCl 0,100 *F*.

constă în titrarea pînă la virarea culorii şi apoi în fierberea soluţiei timp de unul sau două minute. Prin fierbere se îndepărtează H_2CO_3 (CO_2 dizolvat în soluţie), iar *p*H-ul se schimbă spre o valoare neutră. În acest mod, culoarea virează din nou spre partea bazică. Continuarea titrării, pînă la culoarea caracteristică acidităţii, marchează punctul final. In fig. 8.6 schimbarea *p*H-ului odată cu încălzirea este reprezentată sub formă de linie punctată.

Sisteme fiziologice. Cele mai importante sisteme fiziologice tampon sînt fosfaţii şi carbonaţii. Din punct de vedere fiziologic, sistemul tampon HCO_3^-/H_2CO_3 prezintă o deosebită importanţă deoarece prin intermediul lui se efectuează transportul de CO_2 în sînge precum şi controlul *p*H-ului sîngelui. În cazul unui adult sănătos, *p*H-ul sîngelui arterial are o constanţă remarcabilă, avînd o valoare de 7,38—7,42 (sîngele din circuitul venos are un *p*H cuprins între 7,36—7,40).

Din punct de vedere medical, o schimbare de ordinul a $\pm 0,05$ unităţi de *p*H, reprezintă o indicaţie a unei acidităţi ori alcalinităţi metabolice sau respiratorii, ce poate fi datorată unei boli. Datorită acestui fapt, eroarea permisă pentru o măsurare analitică este foarte mică, o măsurare clinică a *p*H-ului trebuind să fie făcută cu o toleranţă de $\pm 0,02$ unităţi de *p*H. (Determinarea clinică a *p*H-ului sîngelui este executată cu un electrod de sticlă şi un electrod de calomel saturat, aceşti electrozi fiind descrişi în capitolul 13).

În realitate, sistemul tampon ce contribuie la *p*H-ul sîngelui este mai complicat decît raportul HCO_3^-/H_2CO_3 (CO_2 dizolvat). În plus, alte componente sînt reprezentate de rapoartele hemoglobină/oxihemoglobină, HPO_4^{2-} şi de proteinele din plasmă (ce conţine unităţi de aminoacizi care au atît grupuri acide cît şi bazice).

În general, pentru diagnostic, determinarea clinică a *p*H-ului sîngelui se limitează la raportul HCO_3^-/H_2CO_3. Deoarece acest raport este rezultatul

primei ionizări a H_2CO_3, expresia constantei de echilibru K_{a_1}, poate fi aranjată sub altă formă:

$$[H_3O^+]=K_{a_1}\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

sau scrisă sub forma Henderson-Hasselbalch:

$$pH=pK_{a_1}+\log\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (8.46)$$

Pentru o valoare a pH-ului sîngelui de 7,40 ($pK_{a_1}=6{,}35$), raportul HCO_3^-/H_2CO_3 are o valoare de circa 11,2. Trebuie să se sublinieze faptul că, totuși, H_2CO_3 reprezintă bioxidul de carbon (CO_2) dizolvat și că volumul total de gaz în sînge este direct proporțional cu presiunea parțială a gazului în sînge, precum și cu coeficientul său de solubilitate.

Coeficientul de solubilitate al CO_2 în plasma sanguină, la 38°C și la o presiune de CO_2 de 760 mm Hg este de 0,51 ml CO_2.

Luînd în considerare proprietățile gazelor se poate arăta că la 38° C

$$pH=6{,}35+\log\frac{C_{HCO_3^-}}{0{,}03P_{CO_2}} \quad (8.47)$$

unde $C_{HCO_3^-}$ este concentrația milimolară și P_{CO_2} este presiunea parțială a CO_2 în sînge. În condiții normale, cînd pH-ul sîngelui este 7,40, P_{CO_2} este de 40 mm Hg.

În laboratoarele clinice sînt puse la punct metode pentru determinarea pH-ului bicarbonatului (prin titrare cu HCl) și CO_2-ului.

Pentru determinarea bioxidului de carbon se folosește o metodă manometrică (de măsurare a gazelor) cunoscută sub numele de *metoda Van Slyke.*

Exemplul 8.18. Într-o soluție tampon de fosfat 0,180 *F*, are loc o reacție catalizată enzimatic, la un pH=7,40. Ca urmare a reacției s-au consumat 0,020 moli/1 de H_3O^+.

(1) Care au fost concentrațiile bazei și acidului conjugat la începutul reacției? (2) Dar la sfîrșitul reacției? (3) Care a fost pH-ul final? (4) Care ar fi fost pH-ul final dacă nu ar fi existat soluția tampon?

Etapele de ionizare și constantele sînt prezentate la pag. 166.

(1) Luînd în considerare K_{a_1}, K_{a_2} și K_{a_3}, la un $pH=7{,}40$, cele două specii principale sînt HPO_4^{2-} și $H_2PO_4^-$. Scriind expresia lui K_{a_2} sub forma Henderson-Hasselbalch, rezultă:

$$pH=pK_{a_2}+\log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$7{,}40=7{,}21+\log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$[HPO_4^{2-}]=1{,}55[H_2PO_4^-] \quad (a)$$

Se poate scrie de asemenea că:

$$[HPO_4^{2-}]+[H_2PO_4^-]=0{,}180 \quad (b)$$

Rezolvînd sistemul format din cele două ecuații (a) și (b), rezultă:

$$[H_2PO_4^-]=0{,}071 \text{ moli/l}$$

$$[HPO_4^{2-}]=0{,}109 \text{ moli/l}$$

(2) Ca rezultat al reacţiei, concentraţiile se schimbă, după cum urmează:

$$[H_2PO_4^-]=0,071 \text{ moli/l}-0,020 \text{ moli/l}=0,051 \text{ moli/l}$$

$$[HPO_4^{2-}]=0,109 \text{ moli/l}+0,020 \text{ moli/l}=0,129 \text{ moli/l}$$

(3)
$$pH=pK_{a_2}+\log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$pH=7,21+\log\frac{0,129}{0,051}$$

$$pH=7,61$$

(4) Dacă nu ar exista soluţia tampon, consumarea a 0,020 moli/l de H_3O^+ ar avea acelaşi efect ca în cazul adăugării a 0,020 moli/l de OH^-. Aşadar:

$$pOH=-\log[OH^-]=-\log 2,0\times10^{-2}=1,70$$

$$pH=14-pOH=14-1,70=12,30.$$

Trebuie să se sublinieze faptul că în aceste calcule s-a considerat că la un pH de 7,40, în soluţie sînt numai două specii HPO_4^2 şi $H_2PO_4^-$. Aceasta înseamnă că s-au neglijat etapele de ionizare (pentru a forma PO_4^{3-}) şi de hidroliză (pentru a forma H_3PO_4).

Dacă această reacţie enzimatică face parte dintr-un sistem biologic, o mică schimbare a pH-ului faţă de valoarea calculată la subpunctul (3), va conduce în majoritatea cazurilor la serioase dezordini. Absenţa soluţiei tampon, aşa cum arată calculul efectuat la subpunctul (4), ar conduce la rezultate dezastruoase. Deci, în cadrul sistemelor biologice, pe măsură ce are loc o reacţie enzimatică, vor avea loc şi alte reacţii pentru a se completa componenţii soluţiei tampon, menţinîndu-se în acest fel pH-ul.

8.11. TITRAREA DIFERENŢIALĂ

În mod frecvent, probele întîlnite în practică conţin două sau mai multe specii acide sau bazice. Conţinutul total de acid sau bază al probei, poate fi determinat dacă toţi acizii sau bazele sînt suficient de tari (K_a sau $K_b>10^{-8}$).

Totuşi, ar fi bine să existe posibilitatea să se determine cantitatea fiecărei specii, acide sau bazice, din probă. Acest lucru depinde de tăria fiecărui acid sau baze.

Datorită faptului că între K_{a_1} şi K_{a_2} există o diferenţă suficientă, în cazul titrării H_3PO_4 se observă două salturi, corespunzătoare neutralizării a doi protoni.

În mod similar, Na_2CO_3, o sare bazică, prezintă două salturi distincte datorită celor două constante de ionizare diferite, implicate în acest sistem. Aceste două exemple reprezintă cazuri de titrare diferenţială. În primul caz, cei doi acizi diferenţiaţi sînt H_3PO_4 şi $H_2PO_4^-$, în timp ce în al doilea caz cele două baze diferenţiale sînt Na_2CO_3 şi HCO_3^-. Deoarece $H_2PO_4^-$ şi HCO_3^- sînt produşii primei neutralizări, volumul de titrant necesar pentru a doua neutralizare va fi acelaşi cu cel necesar pentru prima etapă de neutralizare.

Ce se întîmplă dacă proba conţine un amestec de H_3PO_4 şi $H_2PO_4^-$? Ca urmare a titrării cu NaOH vor rezulta două salturi, dar volumul necesar pentru al doilea va fi totdeauna mai mare decît cel necesar pentru primul salt.

În mod similar, dacă amestecul conţine Na_2CO_3 şi $NaHCO_3$, volumul necesar pentru al doilea salt va fi mai mare decît pentru primul. Acest lucru este ilustrat în fig. 8.6, curbele (a) şi (b).

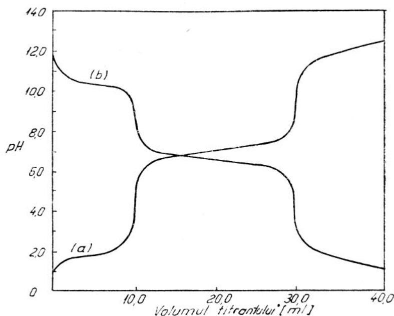


Fig. 8-6. Curbe de titrare diferențială: (*a*) 10 ml de H_3PO_4 0,100 *F* și 10 ml de NaH_2PO_4 0,100 *F* titrați cu NaOH 0,100 *F*; (*b*) 10 ml de Na_2CO_3 0,100 *F* și 10 ml de $NaHCO_3$ *F* titrați cu cu 0,100 *F*.

În contrast cu aceasta, probele pot conține un amestec de acizi și baze care nu au o compoziție chimică similară. Așadar, amestecurile tipice pot fi amestecuri de acizi tari, de acizi tari și slabi și de acizi slabi. Amestecurile de baze pot fi clasificate într-un mod similar.

În cursul titrării acizilor, titrantul bazic tare va neutraliza cel mai tare acid din amestec, urmînd neutralizarea acidului de tărie imediat inferioară etc. Realizarea acestor etape de neutralizare va depinde de diferența de tărie a acizilor.

În cazul acizilor tari (mai ales în soluții apoase), nu este posibilă o diferențiere și de aceea este posibilă numai determinarea acidității totale.

Dacă în amestec se află un acid tare și unul slab, se obțin două salturi. Primul salt corespunde acidului tare, iar cel de al doilea acidului slab. În fig. 8.7 se ilustrează titrarea HCl amestecat în mod succesiv cu acizi mai slabi. Trebuie subliniat faptul că, cu cît acidul este mai slab, cu atît mai bine va fi definit saltul pentru acidul tare, HCl.

Posibilitatea diferențierii unui amestec de acizi slabi va depinde de mărimea valorilor constantelor K_a. În general, diferențierea este posibilă dacă ele diferă cel puțin prin 10^3.

Amestecurile de baze tari nu pot fi diferențiate. În cazul amestecurilor de tipul bază tare-bază slabă, titrantul acid tare va neutraliza mai întîi baza mai tare, făcînd posibilă diferențierea.

Pe măsură ce scade tăria bazei slabe, saltul corespunzător bazei mai tari devine mai pronunțat. În cazul unui amestec de baze slabe, diferențierea este posibilă dacă valoarea constantelor K_b diferă prin cel puțin 10^3.

Capacitatea de diferențiere a amestecurilor de acizi sau baze poate fi mult mărită prin folosirea unor solvenți neapoși, în locul apei. Motivele ce determină acest lucru sînt prezentate în capitolul următor.

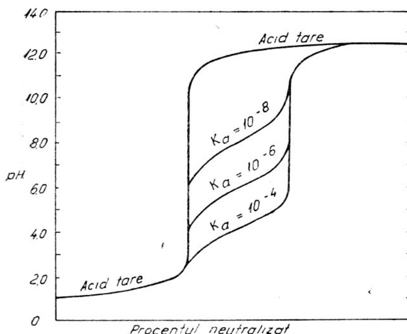


Fig. 8-7. Curbele de titrate pentru HCl și pentru amestecuri HCl — acid slab. Este ilustrat efectul constantea K_a asupra curbei de titrare în cazul amestecului.

8.12. STANDARDE PRIMARE

Există o varietate de substanțe, acide și bazice, care îndeplinesc condițiile cerute unui standard primar. Din păcate, numai puține dintre acestea sînt acizi sau baze tari și de aceea nu sînt utilizate foarte des, ca titranți.

Principalele lor aplicații le reprezintă standardizarea titranților acizi sau bazici, cum ar fi soluțiile de HCl și NaOH, precum și prepararea soluțiilor tampon.

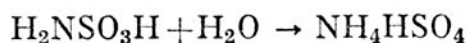
Standarde primare acide. În tabelul 8.6 sînt enumerate cîteva substanțe care sînt standarde primare acide. Primele două dintre acestea sînt utilizate în mod curent, în soluții apoase pentru standardizarea titranților bazici. Ceilalți acizi din tabel, cu excepția HCl, H_2SO_4 și a acidului benzoic au fost propuși ca standarde. Cei doi acizi anorganici sînt pregătiți ca standarde în conformitate cu procedee speciale de distilare. Acidul benzoic este puțin solubil în apă.

Tabelul 8.6. **Standarde primare acide uzuale**[a)]

1. Ftalat acid de potasiu	7. *bis* 3,5(Dinitrobenzoat) acid de potasiu
2. Acid sulfamic	8. Acid benzoic
3. Iodat acid de potasiu	9. Diglicolat acid de sodiu
4. Malat acid de calciu hexahidrat	10. Acid 2, 4, 6-trinitrobenzoic
5. Di-(*m*-nitrobenzensulfonil) amină	11. HCl cu punct de fierbere constant
6. Etilendiamină acidă de cadmiu *N*-hidroxietil-*N*, *N'*, *N'*-triacetat	12. H_2SO_4

[a)] Pentru unele săruri, standarde primare, necesare pentru soluții tampon, vezi tabelul **8.4.**

Cel mai utilizat dintre acizii enumerați, este probabil KHP (ftalat acid de potasiu). El îndeplinește toate condițiile cerute unui standard primar. Acidul sulfamic poate fi utilizat, chiar dacă hidrolizează în apă, deoarece produsul reacției, HSO_4^- este tot acid.



$$H_2NSO_3H + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4$$

Operațiunea de standardizare poate avea o anumită eroare, în cazul cînd hidroliza are loc cu apa din atmosferă înainte de cîntărirea sării.

Sarea de cadmiu este un standard interesant din două motive. Primul motiv este că are o masă moleculară mare (388,66). Al doilea, foarte important, este că poate furniza o cantitate cunoscută de ioni de cadmiu, servind astfel drept standard pentru titrările chelatometrice. Malatul acid de calciu și hexahidrat are întrebuințări multiple, putînd fi utilizat ca standard acid, bazic și chelatometric. El poate fi utilizat ca standard pentru titrarea Karl Fischer (metodă titrimetrică pentru analiza apei).

Standarde primare bazice. În tabelul 8.7 sînt enumerate cîteva substanțe bazice folosite ca standarde primare. Cele mai des utilizate sînt primele patru.

Dintre toți carbonații, cel mai potrivit în acest scop este Na_2CO_3. Ceilalți nu oferă avantaje speciale față de Na_2CO_3 și în plus, unii au o solubilitate limitată. După cîntărire, bitartratul este transformat în Na_2CO_3, prin încălzire.

Boraxul și tetraboratul de potasiu sînt utilizate pe scară largă, dar trebuie să se ia măsuri de precauție, deoarece aceste săruri tind să-și schimbe starea de hidratare. În mod obișnuit, trebuie să fie depozitate într-un exicator.

THAM este folosit nu numai pentru standardizarea acizilor tari, dar și pentru prepararea soluțiilor tampon aflate în zona neutră.

Acest lucru este folosit, în mod special, pentru soluțiile tampon utilizate în studiile de natură biologică. THAM este adeseori folosit pentru standardizarea acizilor în soluții neapoase.

Tabelul 8.7. **Standarde primare bazice uzuale**[a)]

1. Na_2CO_3[$CaCO_3$, Tl_2CO_3, $NaHCO_3$, bitartrat de potasiu ($KHC_4H_4O_6$)]
2. Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)
3. Tetraborat de potasiu ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)
4. Tris (hidroximetil) aminometan (THAM)
5. 4-Aminopiridină
6. Oxid mercuric

[a)] Pentru unele săruri standarde primare, utilizate pentru soluții tampon, vezi tabelul **8.4.**

8.13. DETERMINAREA PUNCTULUI FINAL

În cazul titrărilor acid-bază, cele mai comune mijloace de determinare a punctului final se realizează prin utilizarea indicatorilor și cu ajutorul electrozilor ce indică ionii de hidroniu. Ultima dintre aceste două metode necesită un electrod de sticlă și unul de referință, potențialul dezvoltat de această celulă fiind măsurat prin metode potențiometrice (v. cap. 13).

Cea mai veche tehnică de determinare a punctului final folosește indicatorii. Această metodă este de asemenea folosită în scopul stabilirii pH-ului

unei soluții necunoscute. În general, cele mai folosite tipuri de indicatori acid-bază sînt cele a căror culoare sau proprietăți fluorescente depind de pH-ul soluției.

Indicatori de culoare. Se cunosc numeroase substanțe care își schimbă culoarea în funcție de pH-ul soluției.

Multe dintre acestea există în stare naturală, în plante fiind folosite în decursul timpului pentru a diferenția soluțiile acide de cele bazice.

Indicatorii acid-bază tipici sînt formați din molecule organice, de obicei cu o masă moleculară ridicată, care posedă proprietăți acide sau bazice slabe. În acest fel, ei se comportă la fel cu orice alt acid sau bază slabă în apă și vor ioniza în următorul mod:

$$\underset{\text{culoare acidă}}{HIN} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\text{culoare bazică}}{IN^-} \qquad (8.48)$$

$$\underset{\text{culoare bazică}}{IN} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + \underset{\text{culoare acidă}}{HIN} \qquad (8.49)$$

unde IN reprezintă o structură organică cu o poziție acidă sau bazică. Pentru a putea fi folosit, indicatorul trebuie să prezinte culori contrastante între forma sa acidă și cea bazică.

Cei doi factori principali care determină culoarea indicatorilor sînt concentrația și gradul de ionizare. Expresiile de echilibru pentru (8.48) și (8.49) sînt:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][IN^-]}{[HIN]} \quad \text{și} \quad K_b = \frac{[HIN^+][OH^-]}{[IN]}$$

Observațiile experimentale au arătat că, pentru a diferenția culoarea unei forme, față de cealaltă, concentrația primei forme trebuie să fie de 10 ori mai mare față de a doua.

Așadar, pentru a observa culoarea formei acide $[IN^-]/[HIN] = 1/10$ și pentru a observa culoarea bazică $[IN^-]/[HIN] = 10/1$. Important este, de asemenea, și contrastul dintre cele două culori, dar în general regula enunțată mai sus răspunde necesităților practice.

Dacă în expresiile de echilibru ale indicatorului se înlocuiesc cele două rapoarte ale concentrațiilor, se poate demonstra dependența față de concentrația ionului de hidroniu. În cazul culorii acide, expresia se simplifică la:

$$\frac{[H_3O^+] \cdot 1}{10} = K_a \quad [H_3O^+] = 10K_a \text{ și } pH = pK_a - 1$$

iar pentru culoarea bazică

$$\frac{[H_3O^+] \cdot 10}{1} = K_a, \quad [H_3O^+] = \frac{K_a}{10}, \text{ și } pH = pK_a + 1$$

Așadar, indicatorul își schimbă culoarea pe un domeniu cuprins între două unități de pH

$$\text{domeniul } pH\text{-ului} = pK_a \pm 1 \qquad (8.50)$$

Dacă indicatorul are o constantă K_a de 1×10^{-7}, își va schimba culoarea pe parcursul domeniului de pH cuprins între 5 și 7.

Există și posibilitatea ca indicatorul să sufere mai multe etape de ionizare prezentînd deci, mai multe schimbări de culoare.

Acești indicatori pot fi utilizați pentru a determina pH-ul unei soluții necunoscute, comparînd culoarea indicatorului introdus în soluția necunoscută cu culoarea acestuia atunci cînd este introdus într-o serie de soluții tampon. Pentru o măsurare precisă a pH-ului, culoarea trebuie să se afle în domeniul de tranziție al indicatorului, iar soluțiile tampon trebuie să prezinte o diferență graduală a valorilor pH-ului.

Această metodă de comparație a fost înlocuită în laboratoarele moderne prin metoda electrodului de sticlă.

Aproape pentru orice domeniu de pH există un indicator. Cei mai des întîlniți sînt prezenți în tabelul 8.8. În cazul titrării acid-bază alegerea indicatorului este determinată de două proprietăți. În primul rînd, se alege un indicator a cărui valoare pentru p_{Ka} este identică sau foarte apropiată cu punctul de echivalență de pH. În consecință, domeniul de tranziție al indicatorului coincide cu punctul stoechiometric de pH.

În al doilea rînd, cele două culori contrastante trebuie să fie diferențiabile. Adeseori este nevoie să se facă un compromis între aceste două cerințe. În fig. 8.2, 8.4 și 8.5 s-au prezentat și indicatorii adecvați. În fig. 8.8 se prezintă o structură și reacțiile de ionizare pentru cîțiva dintre cei mai des întîlniți indicatori.

Schimbarea culorii va fi influențată și de alți factori de mai mică importanță. Aceștia cuprind temperatura, concentrația electrolitului, prezența altor soluții în afară de apă și prezența unor particule coloidale. De asemenea, trebuie să se atragă atenția că o adăugare excesivă de indicator poate provoca o eroare de titrare, întrucît indicatorul este el însuși acid (sau bazic) și va consuma o anumită cantitate de titrant. Această eroare poate fi minimalizată prin folosirea unor indicatori cu concentrație scăzută și prin titrarea pînă la apariția culorii potrivite.

Dacă titrarea de standardizare și o titrare recunoscută sînt efectuate pînă la apariția aceleiași culori a indicatorului, eroarea datorată acestuia este neglijabilă, cu condiția ca volumele de titrant folosite să fie identice. Titrarea pînă la apariția aceleiași culori, compensează și erorile datorate faptului că indicatorul poate vira culoarea puțin înainte sau după punctul de echivalență. O altă cale de a evita eroarea datorată indicatorului este de a titra o soluție ce conține numai proba necunoscută (titrare martor). În acest fel, se determină volumul de titrant necesar pentru virarea culorii indicatorului și apoi se scade din titrările ulterioare.

Virarea culorii poate fi îmbunătățită prin adăugarea unui compus colorat în soluția de indicator. În mod obișnuit, această substanță nu suferă și ea o virare a culorii ci își menține propria culoare.

Avantajul culorilor complementare este exploatat în cazul soluțiilor de indicatori în amestec. De exemplu, indicatorul metil purpuriu este realizat prin amestecarea roșului de metil (roșu→galben; pH 4,2—6,2) cu un colorant albastru. Acest amestec își schimbă culoarea de la purpuriu la verde la un pH de peste 5,4. El prezintă, de asemenea și o culoare gri, intermediară în domeniul foarte strîns de $p\text{H}=4{,}8-5{,}4$. Folosirea acestui indicator are avantajul că se observă mai ușor schimbarea culorii, reducîndu-se și domeniul în care are loc schimbarea. Acest indicator este utilizat în mod obișnuit la titrarea probelor de cenușă sodică (Na_2CO_3) folosindu-se ca titrant HCl.

Proprietatea de fluorescență este de asemenea sensibilă la schimbarea pH-ului. Astfel, pe măsură ce se schimbă pH-ul, fluorescența poate să apară sau să dispară la o anumită valoare a pH-ului. Acest tip de indicatori este folosit în cazul unor aplicații speciale sau mai puțin obișnuite. Datorită faptului

Tabelul 8.8. **Indicatori de culoare acid-bază, uzuali**

Denumirea chimică	Denumirea uzuală	Domeniu de *p*H	λ max. (nm)	Modificarea culorii[a)]	Preparare
2, 4, 6-Trinitrofenol	Acid picric	0,6—1,3		i-g	
Timolsulfonftaleină	Albastru de timol	1,2—2,8	544,430	r-g	0,04% aq
2, 4-Dinitrofenol	α-Dinitrofenol	2,4—4,0		i-g	0,1% alc
Tetrabromofenolsulfonftaleină	Albastru de bromfenol	3,0—4,6	436,592	g-a	0,4% aq
p-Sulfonat de dimetilaminoazobenzen	Metiloranj	3,1—4,4	522,464	r-o	0,1% aq
Tetrabromo-*m*-crezolsulfonftaleină	Verde de bromcrezol	3,8—5,4	444,617	g-a	0,1% aq
Acid dimetilaminoazobenzen-*o*-carboxilic	Roşu de metil	4,2—6,3	530,427	r-g	0,1% în 60% alc
Dibrom-*o*-crezolsulfonftaleină	Purpuriu de brom-crezol	5,2—6,8	433,591	g-p	0,04% aq
Dibromotimolsulfonftaleină	Albastru de brom-timol	6,2—7,6	433,617	g-a	0,5% aq
Fenolsulfonftaleină	Roşu de fenol	6,8—8,4	433,558	g-r	0,05% aq
o-Crezolsulfonftaleină	Roşu de crezol	7,2—8,8	434,572	g-r	0,05% aq
Timolsulfonftaleină	Albastru de timol	8,0—9,6	430,596	g-a	0,04% aq
Di-*p*-dioxidifenilftalidă	Fenolftaleină	8,3—10,0	553	i-p	0,05% în 50% alc
Ditimolftalidă	Timolftaleină	9,3—10,5	598	i-a	0,04% în 50% alc
Acid-*m*-Nitrobenzenazosalicilic	Galben de alizarină GG	10,0—12,0		i-g	0,1% alc
2, 4, 6-Trinitrofenolmetilnitramină	Nitramină	10,8—13,0		i-o	0,01% aq

[a)] i=incolor; p=purpuriu; a=albastru; o=oranj; r=roşu; v=verde; g=galben

Indicatori de ftaleină

a

OH OH

C—O

C=O

$+ 2\ H_2O \rightleftharpoons$

^-O O

C

C=O, O^-

$+ 2\ H_3O^+$

Formă acidă
(incoloră)

O O^-

C

C=O, O^-

O^- O^-

$C^{(+)}$

C=O, O^-

Formă bazică
(roșu)

Indicatori azoici

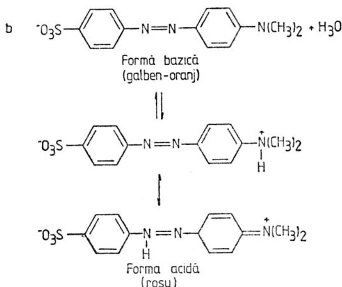


Fig. 8-8. Tipuri de indicatori acid-bază și un exemplu din fiecare: (*a*) Fenolftaleină; (*b*) Metiloranj.

că la punctul final se produce apariția sau dispariția luminii, nu este necesar ca soluția să fie transparentă. Astfel, unul din domeniile de aplicare ale acestor tipuri de indicatori este cazul soluțiilor colorate intens.

Deși proprietatea de schimbare a fluorescenței poate fi folosită pentru determinarea punctului final, ea are o mai mare utilitate în alte aplicații (v. cap. 21).

8.14. REZUMAT ASUPRA CURBELOR DE TITRARE ACID-BAZĂ

În acest subcapitol, privitor la trasarea curbelor de titrare, trebuie subliniate următoarele aspecte:

În primul rînd, pentru simplificarea calculelor s-au făcut unele aproximări. Valorile calculate se află, în general, într-un domeniu de $\pm 5\%$ față de valoarea reală. Dacă aceste aproximări sînt sau nu acceptabile, depinde de mărimea constantelor de echilibru implicate și de concentrațiile substanțelor.

Aceste aproximări permit un calcul rapid al curbei de titrare care ne va permite să apreciem dacă titrarea poate fi folosită pentru analiză. Cu ajutorul curbei se stabilește *p*H-ul punctului de echivalență, punct ce trebuie să fie determinat printr-un mijloc oarecare.

Examinînd curba de titrare ne putem da seama de proprietățile de hidroliză, de condițiile tampon, precum și de modul în care acestea influențează *p*H-ul. Cu ajutorul curbelor de titrare este posibil să se estimeze și constantele de echilibru.

8.15. APLICAȚII

Multe probe industriale, biologice, farmaceutice sau din alte domenii conțin acizi sau baze. Atunci cînd proba conține acizi sau baze ce se dizolvă în apă sau dacă proba ca atare este solubilă în apă, conținutul de acid sau de bază poate fi determinat prin titrare cu un titrant standard. Pentru ca o analiză să fie reușită, trebuie să fie îndeplinite și alte condiții. Astfel, tăria acizilor sau bazelor trebuie să fie mai mare decît $K_a = 10^{-8}$ sau respectiv $K_b = 10^{-8}$, iar concentrația lor să se găsească în domeniul $0{,}1 - 0{,}001\ F$. Punctul final trebuie să fie determinat cu ajutorul unui indicator de culoare sau printr-o metodă instrumentală. Prin combinarea unor anumite tehnici de laborator cu metode speciale de determinare a punctului final, adeseori devine posibilă realizarea unei analize cantitative în domeniul $10^{-3} \ldots 10^{-4}\ M$. Ca exemple tipice de aplicații determinate prin procedeul acid-bază se pot menționa: curățirea industrială, decaparea, îndepărtarea ruginii, conținutul de Na_2CO_3 în soda de rufe, conținutul de carbonați din minerale și minereuri, CO_2 din atmosferă, HCO_3^- în tabletele antiacide, conținutul de acid acetic din oțet, soda caustică (amestecuri $Na_2CO_3 - NaOH$), amestecuri $NaHCO_3 - Na_2CO_3$, H_3PO_4 din acidul ortofosforic comercial, boraxul și acidul boric, analiza azotului etc. Multe din aceste analize sînt lămurite pe baza curbelor de titrare prezentate anterior. Datorită acestui fapt sînt discutate în detaliu numai trei tipuri de aplicații.

Determinarea carbonaților, fosfaților și boraților. Cîteva dintre cele mai importante analize industriale le reprezintă titrările sodei calcinate (Na_2CO_3), bicarbonatului de sodiu ($(NaHCO_3)_2$), amestecurilor de Na_2CO_3—$NaHCO_3$ și $NaOH$—Na_2CO_3, titrări efectuate cu un acid standard. Deoarece HCO_3^- este suficient de acid pentru a reacționa cu NaOH, nu va exista un amestec $NaOH$—$NaHCO_3$.

Pentru determinarea punctului final, metodele obișnuite întrebuințează fie un indicator de culoare, fie o înregistrare a *p*H-ului curbei de titrare, cum ar fi cele din fig. 8.5 și 8.6, *b*. În cazul componenților sîngelui se determină, un singur punct final, în timp ce pentru amestecuri trebuie să se determine două puncte finale.

Ținînd seama de stoechiometria titrării și de volumul de titrant necesar pentru atingerea punctului final, se poate calcula compoziția, în procente. Acest calcul este ilustrat în exemplul 8.23 de la sfîrșitul acestui capitol.

Indicatorii tipici utilizați sînt: fenolftaleina pentru primul punct final; metil-oranjul sau roșul de metil pentru determinarea celui de al doilea punct final. Se pot utiliza și indicatori micști. Această metodă este corespunzătoare în cazul amestecurilor $Na_2CO_3-NaHCO_3$ și $NaOH-Na_2CO_3$. În cazul analizei celui de al doilea amestec se poate obține o precizie mai mare prin următoarea metodă. Se titrează amestecul pînă la punctul final determinat de metil-oranj ($NaOH-Na_2CO_3$ total). Se ia o altă probă în care se adaugă $BaCl_2$ care va precipita CO_3^{2-} și apoi se titrează NaOH, fără a fi filtrat, pînă la punctul final marcat de fenolftaleină. Făcîndu-se diferența se află cantitatea de CO_3^{2-}.

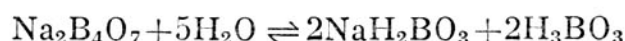
Această metodă poate fi folosită și pentru amestecurile Na_2CO_3 —$NaHCO_3$, mai ales în cazul cînd proba conține cantități mari de CO_3^{2-} și mici cantități de HCO_3^-.

Acidul fosforic și sărurile sale sînt compuși folosiți atît în industrie cît și pentru prepararea soluțiilor tampon în laborator. Metodele folosite pentru titrarea H_3PO_4 sau Na_2HPO_4 sînt similare cu titrarea altor acizi slabi, în timp ce titrarea sărurilor Na_3PO_4 și Na_2HPO_4 este similară cu titrarea carbonaților. În acest caz nu se utilizează $BaCl_2$.

Stoechiometria este determinată prin selectarea punctului final (v. fig. 8.4). Amestecurile formate din H_3PO_4 cu sărurile sale acide și din NaOH cu sărurile bazice ale H_3PO_4 pot fi titrate în mod diferențiat (v. fig. 8,6, *a*).

Utilizînd sistemele convenționale de determinare a punctului final, acidul boric nu poate fi titrat cu o bază standard, deoarece este un acid prea slab ($K_a=5,83\times10^{-10}$). Totuși, prin adăugarea unor compuși organici cu grupări hidroxilice, el poate fi transformat într-o specie complexă, cu o aciditate suficientă pentru a putea fi titrat. Ca indicator se folosește de obicei fenolftaleina.

Atunci cînd se află în soluție, boraxul, cunoscut și sub numele de tetraborat de sodiu ($Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$), poate fi considerat drept acid boric 50% neutralizat:



$$Na_2B_4O_7+5H_2O \rightleftharpoons 2NaH_2BO_3+2H_3BO_3$$

NaH_2BO_3 are o bazicitate suficientă pentru a putea fi titrat cu un acid standard; în acest caz, produsul obținut în urma neutralizării fiind acidul boric.

Reacția stoechiometrică este următoarea:



$$Na_2B_4O_7+2HCl+5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3+2NaCl$$

Pentru determinarea punctului final se folosește de obicei roșul de metil, metil-oranjul sau un indicator mixt.

Determinarea bioxidului de carbon din atmosferă. Pentru determinarea CO_2-ului din atmosferă, un volum cunoscut de aer se trece printr-o soluție standardizată de $Ba(OH)_2$ în exces. (Standardizarea se face prin titrare cu HCl standard, utilizînd fenolftaleina ca indicator):



$$Ba(OH)_2+CO_2 \rightarrow BaCO_{3(s)}+H_2O$$

Deoarece se formează $BaCO_3$ insolubil, excesul de $Ba(OH)_2$ se titrează cu HCl (utilizînd ca indicator fenolftaleina). Făcîndu-se diferența, se poate afla cantitatea de CO_2 din probă. Întrucît proba se află în stare gazoasă, trebuie avut grijă ca să se asigure contactul complet al gazului cu soluția de $Ba(OH)_2$. De asemenea, tehnica de prelevare a probelor necesită măsurarea temperaturii și presiunii probei.

Cu ajutorul metodelor de neutralizare pot fi determinate și alte elemente. Unele dintre aceste procedee sînt utilizate în cazul analizelor atmosferice, pe cînd altele sînt utilizate pentru microdeterminări.

În tabelul 8.9 sînt prezentate cîteva dintre aceste procedee. Trebuie să se sublinieze faptul că dacă procedeul este folosit pentru determinarea unor elemente, acestea trebuie să fie transformate în specii acide sau bazice. De exemplu, înainte de a folosi procedeul de neutralizare, sulful din probă trebuie să fie transformat în SO_2 sau SO_3.

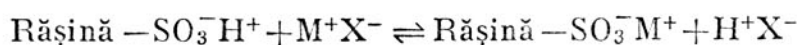
Tabelul 8.9. **Gaze acide și bazice care pot fi determinate prin metode de neutralizare**

Gazul	Procedeu de captare	Procedeul de titrare
CO_2	$CO_2(g)+Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3(s)+H_2O$	$Ba(OH)_2$ titrat în exces
NH_3	$NH_3(g)+HCl \rightarrow NH_4Cl$	HCl titrat în exces
SO_2	$SO_2(g)+H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4(aq)$	Titrarea directă a H_2SO_4
HCl	$HCl(g)+H_2O \rightarrow HCl(aq)$	Titrarea directă a HCl
SiF_4[a]	$SiF_4(g)=H_2O \rightarrow H_2SiF_6$	Titrarea directă a H_2SiF_6

[a] SiF_4 este format prin reacția SiO_2 și HF și poate fi utilizat pentru determinarea F sau Si.

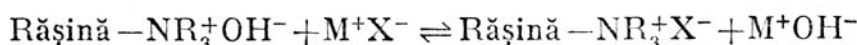
Determinarea conținutului de săruri. Conținutul de sare dintr-o soluție poate fi determinat prin titrare, considerînd soluția drept un acid, după trecerea acesteia printr-o coloană de rășină schimbătoare de cationi.

Pe măsură ce sarea trece peste rășină, ionul metalic este schimbat, în mod stoechiometric, cu ionul de hidroniu:



$$\text{Rășină}-SO_3^-H^++M^+X^- \rightleftharpoons \text{Rășină}-SO_3^-M^++H^+X^-$$

În mod similar, dacă soluția de sare este trecută printr-o coloană schimbătoare de anioni este transformată într-o bază care poate fi titrată cu un acid tare:



$$\text{Rășină}-NR_3^+OH^-+M^+X^- \rightleftharpoons \text{Rășină}-NR_3^+X^-+M^+OH^-$$

Acest procedeu este adeseori utilizat, mai ales în industria farmaceutică, pentru determinarea conţinutului total de săruri, al sărurilor de tetraalchilamoniu şi al altor săruri organice ca amine clorhidrate, sulfaţi şi percloraţi.

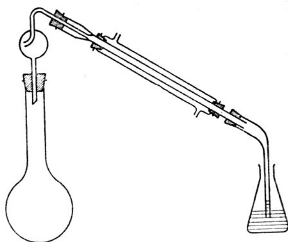
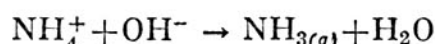


Fig. 8-9. Aparat pentru distilarea amoniacului.

Determinarea azotului. Sărurile de amoniu, nitriţii, azotul organic şi anorganic se pot determina printr-o titrare acid-bază. Fiecare din aceste determinări implică transformarea probei în amoniac, care este apoi titrat.

Sărurile de amoniu se determină cel mai uşor. În cadrul procedeului de determinare directă, soluţia de sare de amoniu este tratată cu o soluţie de NaOH, iar amoniacul este distilat şi captat în soluţie standard de HCl. În fig. 8.9 este prezentat un aparat de distilare tipic, folosit pentru distilarea şi colectarea NH_3. Acidul rămas este titrat cu NaOH standard (ca indicator se foloseşte roşu de metil sau metil oranj):



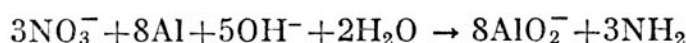
$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_{3(g)} + H_2O$$



$$NH_{3(g)} = HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Procedeul de determinare indirectă necesită fierberea sării de amoniu (cu excepţia carbonatului sau bicarbonatului) cu o soluţie standard de NaOH. După aceasta nu se mai elimină amoniac, iar NaOH rămas este titrat cu HCl standard (ca indicator se foloseşte roşu de metil sau metil-oranj).

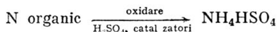
Nitraţii sînt reduşi la amoniac cu ajutorul Al, Zn şi aliajului Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) în soluţii alcaline tari:



$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \rightarrow 8AlO_2^- + 3NH_2$$

Amoniacul produs în urma reacţiei este distilat în acid, aşa cum s-a arătat anterior. Această metodă poate fi folosită şi pentru determinarea nitriţilor.

Pentru determinarea azotului din probe organice sau anorganice în laboratoarele industriale, chimice sau de cercetare se foloseşte pe scară largă metoda Kjeldahl. Ca analize tipice pot fi considerate conţinutul de azot din sînge sau din alte substanţe biologice, din cereale sau din îngrăşăminte. Prin această metodă azotul din probă este transformat în amoniac prin dezagregare cu acid sulfuric concentrat la fierbere.

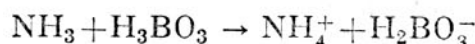


$$\text{N organic} \xrightarrow[H_2SO_4,\ \text{catal zatori}]{\text{oxidare}} NH_4HSO_4$$

După aceea, acidul este neutralizat cu grijă cu o soluţie alcalină tare şi amoniacul este distilat cum s-a arătat mai înainte. Procesul de dezagregare decurge foarte încet şi de aceea s-au impus unele modificări pentru a-i mări viteza. Adeseori, se adaugă sulfat de potasiu care ridică punctul de fierbere. Pot fi utilizaţi şi catalizatori cum sînt: Hg, HgO, $CuSO_4$, Se sau amestecuri Se-$FeSO_4$. Determinarea azotului din proteine, amine şi amide nu necesită,

în general, catalizatori speciali. Totuşi, în cazul compuşilor nitro, azo, hidrazo şi ciano este nevoie ca procedeul să fie modificat.

O modificare utilă a procedeului de distilare este de a distila amoniacul într-o soluţie aproape saturată de acid boric, în loc de distilarea în HCl:



$$NH_3 + H_3BO_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

$H_2BO_3^-$ care se formează este titrat cu HCl standard pînă se formează din nou H_3BO_3. La punctul stoechiometric al acestei titrări soluţia va conţine H_3BO_3 şi NH_4Cl. Aşadar, este necesar un indicator care îşi schimbă culoarea în domeniul de *p*H de la 5 la 6. În acest scop, se pot folosi verdele de bromcrezol sau un amestec de verde de bromcrezol cu roşu de metil. Principalul avantaj al procedeului constă în faptul că este necesară numai o singură soluţie standard (HCl). Nu este necesară o concentraţie exactă a soluţiei de acid boric, totuşi pentru buna desfăşurare a procedeului, este necesară o titrare oarbă a indicatorului (probă martor).

8.16. CALCULE

Principalele relaţii stoechiometrice ce stau la baza calculelor din chimia analitică au fost prezentate în capitolul 3.

În următoarele cinci exemple, aceste principii sînt aplicate în cazul analizelor volumetrice de neutralizare.

Exemplul 8.19. Oţetul este o soluţie apoasă de acid acetic, produs prin fermentare. Dintr-o probă de oţet s-au luat 25,00 ml, care s-au diluat şi s-au titrat cu 31,75 ml de NaOH 0,2550 *F* pînă la punctul final, pus în evidenţă de fenolftaleină. Să se calculeze cantitatea de acid acetic, în grame, per 100 ml de oţet:



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$ml_{CH_3COOH} \times F_{CH_3COOH} = ml_{NaOH} \times F_{NaOH}$$

$$25{,}00\ ml \times F_{CH_3COOH} = 31{,}75\ ml \times 0{,}2550\ F$$

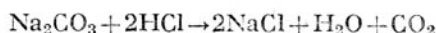
$$F_{CH_3COOH} = 0{,}3239\ mmoli/ml$$

$$0{,}3239\ mmoli/ml \times 0{,}06005\ g/mmol = 0{,}01949\ g/ml$$

$$0{,}01949\ g/ml \times 100 = 1{,}945\ g\ CH_3COOH/100\ ml$$

Exemplul 8.20. O probă de sodă calcinată (Na_2CO_3) cîntărind 0,3992 g este titrată, pînă la punctul final determinat de metiloranj, cu 42,45 ml de HCl. Să se calculeze procentul de CO_2 din probă, dacă titrantul este standardizat titrînd Na_2CO_3 pur (0,1425 g) cu HCl (24,30 ml) pînă la acelaşi punct final.

Deoarece se foloseşte punctul final marcat de metiloranj, reacţia este:



$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

şi coeficientul de reacţie este 1/2

$$\text{masa de } Na_2CO_3,\ mg = ml_{HCl} \times F_{HCl} \times \text{coeficientul de reacţie} \times Na_2CO_3$$

$$142{,}5\ mg = 24{,}30\ ml \times F_{HCl}\ (mmoli/ml) \times 1/2 \times 106{,}0\ mg/mmol$$

$$F_{HCl} = 0{,}1107\ F$$

$$CO_2,\ \% = \frac{ml\ HCl \times F_{HCl} \times \text{coeficientul de reacţie} \times CO_2 \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$CO_2,\ \% = \frac{42{,}45\ ml \times 0{,}1107\ mmoli/ml \times 1/2 \times 44{,}01\ mg/mmol \times 100}{399{,}2\ mg} = 43{,}23\ \%.$$

Exemplul 8.21. O probă de lapte cîntărind 0,4750 g este dezagregată cu H_2SO_4 și catalizatori, transformînd proteinele în săruri de amoniu. Se adaugă cu grijă NaOH în exces și NH_3 este distilat în 25,00 ml de HCl. Pentru a fi titrat, acidul rămas necesită 13,12 ml de NaOH 0,07891 *F*. Să se calculeze conținutul de azot din probă în procente, dacă o cantitate de 25 ml din același HCl este titrată complet cu 15,83 ml de NaOH.

Reacțiile sînt:



$$NH_3+HCl \rightarrow NH_4Cl$$



$$HCl+NaOH \rightarrow NaCl+H_2O$$

Pentru ambele reacții, coeficientul de reacție este de 1/1. Așadar,

$$ml_{NaOH} \times F_{NaOH} = ml_{HCl} \times F_{HCl} \times \text{coeficientul de reacție}$$

$$15{,}83 \times 0{,}07891 = 25{,}00 \times F_{HCl} \times 1/1$$

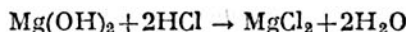
$$F_{HCl} = 0{,}04998$$

$$N, \% = \frac{(ml_{HCl} \times F_{HCl} - ml_{NaOH} \times F_{NaOH})\text{coeficientul de reacție} \times N \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$N, \% = \frac{(25{,}00 \times 0{,}04998 - 13{,}12 \times 0{,}07891) \times 1/1 \times 14{,}01 \text{ mg/mmol} \times 100}{475{,}0 \text{ mg}} = 0{,}6318\,\%$$

Exemplul 8.22. O probă de lapte de magneziu (o suspensie de $Mg(OH)_2$) cîntărind 0,9322 g necesită 36,85 ml de HCl 0,1511 *F* pentru a fi complet neutralizată. Să se calculeze conținutul de MgO din probă, în procente.

Reacția este:



$$Mg(OH)_2+2HCl \rightarrow MgCl_2+2H_2O$$

coeficientul de reacție fiind 1/2

$$MgO, \% = \frac{ml_{HCl} \times F_{HCl} \times \text{coeficientul de reacție} \times MgO \times 100}{\text{masa probei}}$$

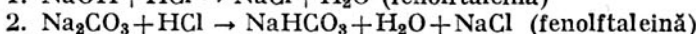
$$MgO, \% = \frac{36{,}85 \times 0{,}1511 \text{ mmoli/ml} \times 1/2 \times 40{,}31 \text{ mg/mmol} \times 100}{932{,}2 \text{ mg}} = 12{,}03\,\%$$

Exemplul 8.23. Un amestec conținînd NaOH, Na_2CO_3 și material inert, cîntărind 0,2744 g a fost dizolvată și titrată cu HCl 0,1042 *F*. Să se calculeze conținutul de NaOH și de Na_2CO_3 din probă, în procente, dacă au fost necesari 34,11 ml de acid pentru a atinge punctul final marcat de fenolftaleină și o cantitate adițională de 7,12 ml pentru a atinge punctul final marcat de metiloranj.

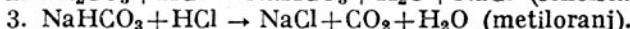
Reacțiile sînt:



1. $NaOH+HCl \rightarrow NaCl+H_2O$ (fenolftaleină)



2. $Na_2CO_3+HCl \rightarrow NaHCO_3+H_2O+NaCl$ (fenolftaleină)



3. $NaHCO_3+HCl \rightarrow NaCl+CO_2+H_2O$ (metiloranj).

Volumul adițional necesar de la punctul final marcat de fenolftaleină la punctul final marcat de metiloranj corespunde cantității de $NaHCO_3$, care, pe baze molare este egală cu cantitatea inițială de Na_2CO_3. Na_2CO_3 a fost transformat stoechiometric în $NaHCO_3$ (vezi reacția 2). Așadar, coeficientul de reacție este 1/1 și

$$Na_2CO_3, \% = \frac{ml_{HCl} \times F_{HCl} \times \text{coeficientul de reacție} \times Na_2CO_3 \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$Na_2CO_3, \% = \frac{7{,}12 \text{ ml} \times 0{,}1042 \text{ mmoli/ml} \times 1/1 \times 106{,}0 \text{ mg/mmol} \times 100}{274{,}4 \text{ mg}} = 28{,}66\,\%.$$

Deoarece pentru reacția 3 au fost necesari 7,12 ml și pentru reacția 2 trebuie să fie necesară aceeași cantitate. Așadar, cantitatea de acid necesară pentru a neutraliza cantitatea de NaOH este aflată astfel:

$$34{,}11-7{,}12=26{,}99 \text{ ml}$$

și

$$NaOH, \% = \frac{ml_{HCl} \times F_{HCl} \times \text{coeficientul de reacție} \times NaOH \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$NaOH, \% = \frac{26{,}99 \text{ ml} \times 0{,}1042 \text{ mmoli/ml} \times 1/1 \times 40{,}00 \text{ mg/mmol} \times 100}{274{,}4 \text{ mg}} = 41{,}00\,\%.$$

8.17. ÎNTREBĂRI

1. Să se facă diferenţa între concepţiile Arhenius şi Brönsted-Lowry privind acizii şi bazele.

2. Care sînt acizii conjugaţi pentru următoarele baze: HCO_3^-, F^-, CH_3COO^-, H_2O, $C_2O_4^{2-}$, glicina ($H_2NCH_2CO_2H$) şi $C_6H_5NH_2$.

3. Care sînt bazele conjugate pentru următorii acizi: H_2O, HNO_2, H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, $H_2NCH_2CO_2H$, H_2CO_3 şi HCO_4^-.

4. Să se aranjeze bazele din întrebarea nr. 2, în ordinea creşterii tăriei bazice.

5. Să se aranjeze acizii din întrebarea nr. 3 în ordinea creşterii tăriei acide.

6. Să se enumere cîţiva acizi tari şi cîteva baze tari.

7. Să se enumere cîteva substanţe amfotere.

8. Care sînt proprietăţile de nivelare ale unui solvent?

9. Să se arate că $pH+pOH=14$.

10. Ce înseamnă o valoare negativă a pH-ului?

11. De ce este mai practic să se reprezinte pH-ul decît concentraţia de H_3O^+, funcţie de volumul de titrant?

12. Ce este autoprotoliza?

13. Să se scrie ecuaţiile ce ilustrează ionizarea în apă a următoarelor substanţe: H_2SO_3, HNO_3, CO_2, $H_2C_2O_4$, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, $HOCH_2CH_2NH_2$, $H_2NCH_2CO_2H$, PO_4^{3-}, NH_4^+ şi $CH_3NH_3^+$.

14. Care este diferenţa între o soluţie concentrată de acid şi o soluţie de acid tare?

15. Ce este hidroliza?

16. Să se arate dacă soluţiile următoarelor substanţe sînt acide, bazice sau neutre: $NaCl$, Na_2SO_4, $NaCN$, NH_4NO_3, Na_2CO_3, NH_4ClO_4, $C_6H_5CO_2Na$, $NaHC_2O_4$.

17. Care este diferenţa între o soluţie tampon şi o capacitate tampon?

18. Să se enumere componenţii necesari pentru prepararea unei soluţii tampon avînd pH-ul de aproximativ 6.

19. Ce avantaj special prezintă ecuaţia Henderson-Hasselbalch?

20. Să se arate că ecuaţia (8.27) este egală cu $pH=\frac{1}{2}pK_{apă}+\frac{1}{2}pK_a+\frac{1}{2}\log C$.

21. Să se arate că ecuaţia (8.30) este egală cu $pH=\frac{1}{2}pK_{apă}-\frac{1}{2}pK_b-\frac{1}{2}\log C$.

22. De ce se utilizează ca titrant, în mod obişnuit o bază sau un acid tare?

23. De ce nu se foloseşte ca titrant acidul tare HNO_3?

24. Să se explice de ce Na_3PO_4 este o sare folosită la prepararea soluţiilor tampon.

25. Să se prevadă dacă concentraţia ionului de hidrogen şi pH-ul cresc, descresc sau rămîn aceleaşi, în următoarele cazuri:

a. Adăugarea a 50 ml de apă în 50 ml de NH_3 0,1 F.
b. Adăugarea a 50 ml de apă în 50 ml de CH_3COOH 0,1 F.
c. Adăugarea a 50 ml $NaCl$ 0,1 F în 50 ml CH_3COOH 0,1 F.
d. Adăugarea a 1 g de $NaCl$ în 50 ml de CH_3COOH 0,1 F.
e. Adăugarea a 1 g de $NaHCO_3$ în 50 ml de Na_2CO_3 0,1 F.
f. Adăugarea a 10 ml de HCl 0,1 F în 50 ml de $HClO_4$ 0,1 F.
g. Suflarea de CO_2 prin 100 ml de $NaOH$ 0,1 F.
h. Adăugarea a 1 g de NaF în 25 ml HF 0,1 F.
i. Adăugarea a 1 g de $NaOH$ în 25 ml de $NaHCO_3$ 0,1 F.
j. Adăugarea a 1 g de NH_4Cl în 25 ml de NH_3 0,2 F.
k. Suflarea de HCl sub formă de gaz prin 50 ml de soluţie de Na_2HPO_4 0,1 F.
l. Suflarea de HCl sub formă de gaz prin 50 ml de soluţie de NaH_2PO_4 0,1 F.
m. Suflarea de HCl sub formă de gaz prin 50 ml de soluţie H_3PO_4 0,1 F.

26. Să se prevadă cîte salturi ale pH-ului sînt observate în cazul următoarelor titrări. Să se enumere şi ordinea de titrare pentru amestecuri:

a. $HCl—CH_3COOH$
b. $HCl—H_2SO_4—CH_3COOH$
c. $HF—CH_3COOH$
d. $NaOH—Na_3PO_4$
e. $Na_2CO_3—Na_3PO_4$
f. $H_2C_2O_4$
g. $CH_3NH_2—NH_3$
h. $H_2NCH_2CH_2NH_2$
i. $HOCH_2CH_2NH_2—CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$
j. Clorhidrat de piridină-clorhidrat de anilină.

27. Să se explice cum acționează un indicator acid-bază.

28. Care este motivul pentru care concentrația indicatorului trebuie menținută la o valoare scăzută?

29. Dacă pentru prepararea unui titrant HCl se folosește apă distilată care conține CO_2 dizolvat, care sînt efectele ce se vor observa pe parcursul titrării? Dar în cazul preparării unui titrant NaOH?

30. Să se explice de ce fenolftaleina este un bun indicator pentru titrarea HCl cu NaOH, dar nu pentru titrarea NaOH cu HCl.

31. De ce nu este practic să se titreze acizi sau baze foarte slabe utilizînd indicatori de culoare pentru determinarea punctului de echivalență?

8.18. PROBLEME

1. Să se calculeze pH-ul pentru următoarele substanțe:

a. HCl $1,4 \times 10^{-3}$ F
b. NaOH $6,1 \times 10^{-2}$ F
*c. H_2SO_4 1×10^{-3} F
d. NaCl $2,0 \times 10^{-4}$ F
e. HCl 2,0 F
f. HCl 1×10^{-8} F

2. Să se calculeze pH-ul pentru următoarele substanțe:

*a. CH_3COOH 0,150 F
*b. HF 0,200 F
c. piridină 0,065 F
d. acid lactic 0,10 F
e. $(CH_3CH_2)_2NH$ 0,10 F
f. $ClCH_2CO_2H$ 0,10 F

3. Să se calculeze pH-ul pentru următoarele cazuri:

a. 40 ml de HCl $4,6 \times 10^{-2}$ F
*b. Un amestec de 10 ml de HNO_3 0,050 F, 10,0 ml de apă și 45,0 ml de HCl 0,050 F.
c. Un amestec de 25,0 ml de apă, 60,0 ml de CH_3COOH 0,10 F și 25,0 ml de NaCl 0,10 F.
*d. Un amestec de 40,0 ml de piridină 0,050 F și 20,0 ml de apă.

4. Să se calculeze pH-ul în următoarele cazuri:

*a. 1,15 g de CH_3COONa per 100 ml.
*b. NH_4Cl 0,05 F.
c. Clorhidrat de etanolamină 0,010 F.
d. Format de sodiu 0,020 F.
e. CH_3COONa 0,075 F.
f. 0,961 g NH_4Cl per 250 ml.

5*. O soluție de fenol 0,0100 F este ionizată 0,05% la 25°C. Care este pK_a pentru acid?

6. Ce concentrație de acid nicotinic va avea pH-ul egal cu 4,1?

7*. O probă de 0,8150 g dintr-un acid monoprotic slab, pur și necunoscut a fost dizolvată în apă și titrată cu NaOH 0,1100 F. După adăugarea a 11,00 ml de NaOH, pH-ul a fost de 4,8, iar punctul de echivalență a fost atins la 21,60 ml de titrant. Să se calculeze pK_a pentru acidul dat.

8*. Să se calculeze pH-ul soluției preparate prin dizolvarea a 1,00 g de CH_3COONa și a 1,00 g de CH_3COOH per 100 ml de soluție.

9*. Să se calculeze pH-ul soluției preparate prin dizolvarea a 0,150 moli de NH_3 și a 0,100 moli de NH_4Cl per litru de soluție.

10*. Care este raportul molar în care trebuie să se amestece acidul formic și formatul de sodiu, pentru a prepara o soluție tampon cu pH=4,35.

11*. Care este pH-ul soluției preparate prin amestecarea a 45,0 ml de NH_3 0,150 F și a 60,0 ml de NH_4Cl 0,100 F?

12*. Cîte grame de CH_3COONa trebuie să fie adăugate în 200 ml de CH_3COOH 0,100 F pentru a obține o soluție tampon cu pH=4,40 (Se presupune că schimbarea de volum este neglijabilă).

13. Să se calculeze proporția molară a tris (hidroximetil)aminometanului și sării sale clorhidrate prin care se obține o soluție cu pH=6,45.

14. Să se calculeze pH-ul soluției preparate prin amestecarea a 40,0 ml de acid lactic 0,040 F cu 25,0 ml de lactat de sodiu 0,015 F.

15. Presupunînd că schimbările de volum sînt aditive, să se calculeze pH-ul soluțiilor preparate în următorul mod:

*a. Se amestecă 25,5 ml de NaOH 0,125 F cu 41,5 ml de HCl 0,110 F.
b. Se amestecă 14,2 ml de H_2SO_4 0,100 F, 10 ml de apă, 15,0 ml de HCl 0,110 F și 25,0 ml de NaOH 0,120 F.

---

* Pentru problemele marcate cu asterisc, răspunsurile sînt prezentate la sfîrșitul cărții.

*c. Se adaugă 1,25 g NaOH în 150 ml de CH_3COOH 0,140 F.

d. Se amestecă 10,0 ml de HCl 0,135 F cu 20,0 ml de NH_3 0,110 F.

e. Se amestecă 20,0 ml de NaOH 0,150 F cu 30,0 ml de acid lactic 0,100 F.

16* Dacă se titrează 60,0 ml de HCl 0,050 F cu NaOH 0,0750 F, să se calculeze pH-ul pentru următoarele procente de neutralizare: 0, 10, 25, 50, 75, 90, 100, 125 și 200%.

17*. Dacă se titrează 40,0 ml de acid barbituric 0,150 F ($K_a = 9{,}9 \times 10^{-5}$) cu NaOH 0,200 F să se calculeze pH-ul soluției la următoarele procente de neutralizare 0, 10, 25, 50, 75, 90, 100, 125 și 200%.

18. Să se calculeze curba de titrare pentru acidul nicotinic atunci cînd drept titrant se folosește NaOH. Acidul nicotinic are o constantă $K_a = 1{,}4 \times 10^{-5}$.

19. Dacă se titrează 50,0 ml de tris(hidroximetil) aminometan cu HCl 0,200 F, să se calculeze pH-ul pentru următoarele procente de neutralizare: 0, 10, 25, 50, 75, 90, 100, 125 și 200%.

20*. Să se calculeze pH-ul unei soluții de H_3PO_4 0,05 F.

21*. Să se calculeze cîte grame de NaOH trebuie să fie adăugate într-un litru de soluție de H_3PO_4 0,100 F pentru a obține un pH=4,35.

22. Să se calculeze cîte grame de H_3PO_4 și $Na_2H_2PO_4$ sînt într-un litru de soluție care are un pH=2,42.

23. Să se calculeze raportul molar NaH_2PO_4/Na_2HPO_4, pentru o soluție avînd pH=6,5.

24*. Care este pH-ul unei soluții care conține 0,1 g/litru Na_2CO_3 și 0,1 g/litru $NaHCO_3$?

25. Care este pH-ul unei soluții preparate prin amestecarea a 40,0 ml de Na_2CO_3 0,150 F și a 30 ml de HCl 0,150 F? Dar prin amestecarea cu 40,0 ml de HCl 0,150 F?

26. Dacă sîngele arterial are un pH=7,41 și își schimbă valoarea pH-ului la 7,37, să se calculeze schimbarea raportului HCO_3^-/H_2CO_3.

27*. Dacă sîngele arterial are un pH=7,40 și are o concentrație de HCO_3^- egală cu 0,0240 M, să se calculeze concentrația molară pentru H_2CO_3.

28. O probă de plasmă are P_{CO_2}=28 mm Hg și $[HCO_3^-]$=0,015 M. Să se calculeze pH-ul probei.

29*. Un pacient a înghițit 10 g NH_4Cl și după o oră sîngele său are un pH±7,35. Să se calculeze raportul HCO_3^-/H_2CO_3 din sîngele său, exprimat în moli.

30. Pentru combaterea acidozei metabolice se administrează în mod obișnuit, pe cale intravenoasă, lactat de sodiu izotonic cu un pH=7,40. Cîți ml de acid lactic concentrat (85% în procente de masă și cu densitatea 1,20) și cîte grame de NaOH vor fi necesare pentru prepararea a 3 litri de soluție?

31*. Care este pH-ul unei soluții saturate de $Mg(OH)_2$ ce se află în contact cu $Mg(OH)_2$ solid?

32. Care este pH-ul unei soluții saturate de $Mg(OH)_2$ care conține și $MgCl_2$ 0,10 F?

33*. Dintr-o soluție saturată de $Ca(OH)_2$ în contact cu $Ca(OH)_2$ solid, s-au luat 50,00 ml, care necesită pentru neutralizare 12,93 ml de HCl 0,075 0 F. Să se calculeze K_{ps} pentru $Ca(OH)_2$.

34*. O probă de ftalat acid de potasiu avînd 0,4252 g necesită pentru neutralizare 24,11 ml de NaOH. Să se calculeze concentrația formulară a titrantului.

35. O probă de Na_2CO_3 de puritate 99,5%, cîntărind 0,1314 g, necesită pentru neutralizare 23,21 ml de HCl (pînă la punctul marcat de metil oranj). Să se calculeze formularitatea titrantului.

36*. O probă de standard primar de acid sulfam (NH_2SO_3H), cîntărind 0,1414 g a fost dizolvată și titrată cu 31,25 ml de NaOH. Care este formularitatea bazei folosite ca titrant?

37. O probă dintr-un acid monoprotic necunoscut cîntărește 0,4165 g. După dizolvare, proba a fost titrată cu 28,25 ml de NaOH 0,09911 F. Să se calculeze conținutul de H% din probă.

38. O soluție de HCl 0,100 F are un pH=1,00, în timp ce o soluție de CH_3COOH 0,100 F are un pH±2,88. Care este volumul de NaOH 0,1225 F, necesar pentru a titra cîte 50,0 ml din fiecare acid pînă la punctele finale respective. Să se explice răspunsul dat.

39*. O probă de acid oxalic pur ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) cîntărind 0,1950 g, necesită pentru a fi neutralizată complet, 25,42 ml de KOH. Să se calculeze formularitatea titrantului. Dacă un oxalat necunoscut care cîntărește 0,2915 g necesită 21,50 ml, să se calculeze conținutul de $H_2C_2O_4$ din probă, în procente.

40*. O probă care cîntărește 0,2905 g, conținînd Na_2CO_3, $NaHCO_3$ și material inert este titrată ca HCl 0,1141 F. Să se calculeze conținutul procentual de Na_2CO_3 și $NaHCO_3$ din proba dată, dacă pentru atingerea punctului final marcat de fenolftaleină sînt necesari 22,15 ml și 46,34 ml pentru atingerea punctului final marcat de metiloranj.

41. Dintr-o soluție ce conține H_2SO_4 și H_3PO_4 se iau două probe de cîte 50 ml care sînt titrate cu NaOH 0,1000 F. Pentru prima sînt necesari 26,15 ml pentru a atinge punctul final

marcat de roșul de metil, iar pentru cea de a doua 36,03 ml pentru a atinge punctul final marcat de fenolftaleină.

Să se calculeze conținutul fiecărui acid, în grame per 50 ml de soluție.

42. O probă de 0,6900 g ce conține NaOH, Na_2CO_3 și material inert a fost dizolvată și titrată cu HCl. Pentru atingerea punctului final marcat de fenolftaleină au fost necesari 33,51 ml de HCl. S-a adăugat metiloranj și au fost necesari încă 7,25 ml de HCl pentru atingerea punctului final marcat de metiloranj. Să se calculeze conținutul de NaOH și Na_2CO_3 din probă, în procente, știind că HCl are o concentrație de 0,2395 *F*.

43. O sare de amoniu cîntărind 0,6151 g a fost încălzită cu o soluție de NaOH, iar NH_3 care s-a degajat a fost captat în 75,00 ml de HCl 0,3511 *F*. Excesul de acid necesită 4,15 ml de NaOH 0,2100 *F*.

Să se calculeze conținutul de NH_4^+ din probă, în procente.

44. O proteină cîntărind 0,2318 g a fost supusă dezagregării, iar azotul a fost determinat prin metoda Kjeldahl. Amoniacul a fost distilat în 50,00 ml de HCl, iar acidul rămas necesită 21,15 ml de NaOH 0,1200 *F*. Să se calculeze conținutul de N din probă, în procente, știind că o probă de 40,00 ml de HCl necesită 34,12 ml de NaOH.

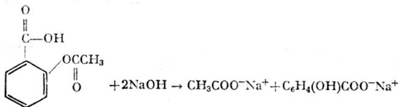
45*. O probă de lapte cîntărind 4,752 g a fost dezagregată și titrată prin metoda Kjeldahl. Amoniacul a fost distilat în 40,00 ml de H_2SO_4, iar acidul rămas necesită 18,68 ml de NaOH 0,1000 *F*. Să se calculeze procentul de N din probă, dacă o probă de 40,00 ml de H_2SO_4 necesită 22,17 ml de NaOH.

46. O probă de salpetru de Chile ($NaNO_3$ în stare naturală) a fost încălzită cu aliaj Devarda, iar NH_3 degajat sub formă de gaz a fost captat în 50,00 ml de HCl. Excesul de acid necesită 14,45 ml de NaOH 0,1283 *F*. Să se calculeze conținutul de $NaNO_3$ din probă, în procente, știind că 25,00 ml de HCl au fost neutralizați cu 27,11 ml de NaOH, iar proba cîntărea 0,4489 g.

47*. Acidul oxalic este utilizat pe scară largă în laboratoarele analitice, în industrie și în aplicații veterinare. Să se calculeze puritatea acidului oxalic, în procente, știind că acesta se află sub formă de dihidrat și că o probă de acid oxalic cîntărind 0,2145 g necesită 23,87 ml de NaOH 0,1410 *F* pentru neutralizare completă.

48. O probă de aer citadin a fost trecută printr-o soluție ce conține 100,0 ml de $Ba(OH)_2$ 0,02040, controlîndu-se debitul, presiunea și temperatura. După precipitarea $BaCO_3$, excesul de $Ba(OH)_2$ a fost titrat cu 25,45 ml de HCl 0,03311 *F*. Să se calculeze conținutul de CO_2 din aer, în ppm (ml CO_2/10^6 ml de aer), știind că proba de aer a avut un volum de 4,125 l. Densitatea CO_2-ului (în condițiile date) este de 1,799 g/1.

49*. Acidul acetilsalicilic (aspirina) poate fi determinat prin hidrolizarea aspirinei cu o cantitate cunoscută de bază în exces (se fierbe timp de 10 minute) și apoi prin tratarea bazei rămase cu acid



Să se calculeze puritatea probei, în procente, știind că proba cîntărește 0,2745 g, că se utilizează 50,00 ml de NaOH 0,1000 *F* și că sînt necesari 11,03 ml de HCl 0,2100 *F* pentru baza în exces (în mod obișnuit se utilizează ca indicator roșu de fenol).

Să se discute interferențele, dacă această metodă ar fi utilizată pentru determinarea conținutului de aspirină din produsele farmaceutice.

50. Aspirina (acid acetilsalicilic, $K_a = 3{,}16 \times 10^{-4}$) este absorbită în stomac sub formă de acid conjugat. O tabletă de aspirină conține 0,3250 g de acid acetilsalicilic. Să se calculeze cît cîntărește aspirina aflată sub formă de acid conjugat, dacă două tablete sînt dizolvate în 100 ml de apă. Să se calculeze cît cîntărește aspirina aflată sub formă de acid conjugat, dacă soluția are un *p*H=1. Să se discute semnificația acestui calcul, luînd în considerație prezența aspirinei în stomac.

9. TITRĂRI ACID-BAZĂ ÎN SOLUŢII NEAPOASE

Într-o reacţie organică, neutralizarea este cantitativă şi se petrece foarte rapid. De aceea, neutralizarea este implicată în multe din metodele de determinare a compuşilor organici. În aceste cazuri poate fi vorba, fie de o titrare directă, în care compusul organic cu proprietăţi acide sau bazice este titrat cu o bază sau un acid standard, fie de o titrare indirectă în care produsul rezultat sau reactantul consumat prezintă proprietăţi acide sau bazice.

În tabelul 9.1 se prezintă o serie de grupuri funcţionale des întîlnite, cu proprietăţi acide sau bazice.

Se poate pune întrebarea de ce este necesar ca, în locul apei, care este un solvent ieftin şi pentru care conceptele de ionizare şi echilibru sînt foarte clare, să se folosească solvenţi neapoşi care sînt în general, scumpi, toxici şi cu miros neplăcut. Sînt trei motive evidente: (1) mulţi compuşi organici sînt insolubili în apă, (2) acizii şi bazele care au K_a, respectiv K_b mai mici de 10^{-7} nu pot fi titrate, în mod cantitativ, în apă şi (3) în apă, cel mai tare acid este ionul de hidroniu, iar cea mai tare bază, ionul de hidroxid.

Dificultatea obţinerii unor expresii care să descrie în mod cantitativ diferitele echilibre ce sînt implicate în soluţiile neapoase, reprezintă una din principalele limite ale titrării acid-bază în acest tip de soluţii.

Tabelul 9.1. **Compuşi acizi şi bazici care pot fi titraţi** [a]

Acizi	Baze
Acizi carboxilici alifatici	Amine alifatice
Acizi carboxilici aromatici	Amine aromatice
Fenoli	Alcoolaţi
Enoli	Hidroxizi de amoniu cuaternari
Imide	Poliamine
Tiouree	Alcaloizi
Sulfonamide	Aminoacizi
Acizi sulfonici	Antihistamine
Acizi fosfonici	Xantogenaţi
Acizi arsonici	Fenotiazine
Tiofenoli	Baze Schiff
Barbituaţi	Hidrazide
Hidantoine	Amide
Anumite săruri	Tioamide
Acizi anorganici	Oxizi de N^-, P^- sau S^-
	Anumite săruri
	Baze anorganice

[a] O titrare reuşită depinde de alegerea solventului, în special pentru acizi şi baze slabe.

9.1. SOLVENȚI

În cazul folosirii solvenților neapoși, analiza este controlată prin tăria unui acid sau a unei baze în solvent, prin proprietățile acide sau bazice ale solventului și prin constanta selectivă a solventului. Solvenții pot fi clasificați în solvenți amfoteri, care prezintă proprietăți acide și bazice și în solvenți inerți (aprotici) care nu prezintă aceste proprietăți. Solvenții amfoteri pot fi împărțiți în două grupe: una caracterizată prin proprietăți acide puternice (protogenici) și alta prin proprietăți bazice puternice (protofilici). Aceste două grupe vor prezenta și slabe proprietăți bazice, respectiv acide.

În tabelul 9.2 sînt prezentați solvenții cei mai des întîlniți, împreună cu valorile constantelor dielectrice și de autoprotoliză.

Trebuie remarcat faptul că solvenții cu proprietăți bazice cum ar fi piridina, eterii, cetonele și esterii sînt cuprinși în clasa solvenților aprotici (inerți), deoarece nu prezintă proprietăți acide sau pentru faptul că, în condiții normale, natura lor acidă nu este detectabilă.

Dimpotrivă, nitrometanul, nitroetanul și dimetilsulfoxidul prezintă ușoare proprietăți acide, lipsindu-le proprietățile bazice. Proprietățile acide sau respectiv bazice, ale acestor solvenți sînt considerabil mai scăzute decît ale solvenților protogenici sau protofilici.

Această clasificare este unanim acceptată, cu toate că deosebirea dintre clase nu este întotdeauna clară. De exemplu, este îndoielnic faptul că ar exista solvenți care să nu prezinte proprietăți acide sau bazice. Ei pot avea niște autoionizări atît de slabe, încît să nu poată fi detectate cu mijloacele actuale. O altă clasificare împarte grupa aprotică în subgrupe acide, bazice și neutre.

Tabelul 9.2. **Solvenți pentru titrări de tipul acid-bază**

Solventul[a]	Constanta dielectrică	Solventul[a]	Constanta dielectrică
Amfiprotic, amfoter		Aprotic (inert)	
Etilenglicol	24,3	Acetonitril	36,0
Metanol (16,7)	32,6	Acetonă	20,7
Etanol (19,1)	24,3	Metilizobutilcetonă	13,1
Izopropanol	18,3	Piridină	12,5
t-Butanol		Dimetilformamidă	27,0
Apă (14,0)	78,5	Nitrometan	35,9
Amfiprotic, protogenic		Anhidridă acetică	20,7
Acid acetic (14,45)	6,13	Dioxan	2,21
Acid formic (6,2)	58,5	Nitrobenzen	39,0
Amfiprotic, protofilic		Benzen	2,3
(acceptor de protoni)		Cloroform	4,8
Amoniac	22,0(−33°)		
Butilamina	5,3		
Etilendiamină	12,9		

[a] În paranteză se dă constanta de autoprotoliză.

9.2. ECHILIBRE ÎN SOLVENȚI NEAPOȘI

Faptul că un solvent are sau nu proprietăți acide și bazice prezintă o importanță vitală. Într-un solvent aprotic, cum ar fi benzenul și tetraclorura de carbon, solutul prezintă o disociere foarte slabă sau chiar deloc. Așadar, proprietățile acide sau bazice ale solutului sînt scoase la iveală numai după adăugarea unei baze sau respectiv a unui acid.

Dacă solventul are proprietăți bazice, în urma adăugării unui solut acid, va rezulta următorul echilibru:



$$HA + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + A^- \quad (9.1)$$

unde: HA este acidul, SH este solventul bazic și SH_2^+ este protonul solvatat.

Pe măsură ce crește bazicitatea solventului, crește și gradul de disociere al acidului.

Dacă solventul are proprietăți acide și este adăugat un solut bazic, echilibrul are loc într-o manieră similară, conform reacției:



$$B + SH \rightleftharpoons BH^+ + S^- \quad (9.2)$$

unde: B este baza, SH este acum solventul acid, S^- este anionul solventului și BH^+ este acidul conjugat al bazei B. Pe măsură ce crește aciditatea solventului, crește și disocierea bazei.

Dacă solventul are proprietăți acide și bazice, cel mai tare acid și cea mai tare bază posibilă sînt SH^+ și respectiv S^- [vezi (9.3)], iar măsura acestui echilibru este dată de constanta de autoprotoliză

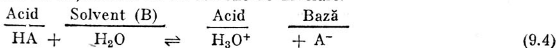


$$2SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^- \quad (9.3)$$

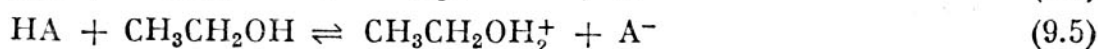
9.3. ALEGEREA SOLVENTULUI

Echilibrele prezentate mai sus au o importanță deosebită pentru titrările în soluții neapoase. Din punct de vedere practic, ele furnizează datele de bază necesare alegerii solventului adecvat pentru titrare, iar din punct de vedere teoretic, fundamentează înțelegerea fenomenelor chimice care au loc în solvent.

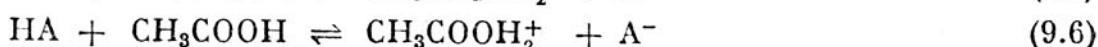
Pentru a ilustra aceasta, să presupunem că vrem să titrăm o bază slabă. Comportamentul acid al titrantului și comportamentul bazic al solutului vor fi determinate de proprietățile solventului. Titrantul acid tare a putut fi preparat într-unul din următorii solvenți. Dacă HA este un acid anorganic tare tipic, ca $HClO_4$ sau HCl, echilibrul se va situa în partea dreaptă a reacției, pe măsură ce crește bazicitatea solventului. Întrucît apa este cel mai bazic mediu în care acidul există sub formă de ion H_3O^+, atunci cei doi acizi prezintă aceeași tărie. Acidul acetic, fiind cel mai puțin bazic, face ca echilibrul să se deplaseze spre stînga. Ca rezultat, acum aciditatea soluției depinde de HA. În această situație, $HClO_4$ este un acid mai tare decît HCl; acidul acetic nu acționează ca un solvent de nivelare.



Acid	Solvent (B)		Acid	Bază	
HA +	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$	(9.4)

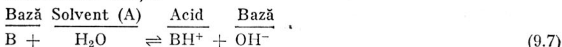


$$HA + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2OH_2^+ + A^- \quad (9.5)$$



$$HA + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + A^- \quad (9.6)$$

Dacă o bază slabă, B, este dizolvată tot în aceşti trei solvenţi, sînt posibile următoarele reacţii:



Bază	Solvent (A)		Acid		Bază	
$B +$	H_2O	$\rightleftharpoons$	BH^+	$+$	OH^-	(9.7)



$$B + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons BH^+ + CH_3CH_2O^- \quad (9.8)$$



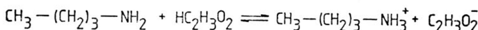
$$B + CH_3COOH \rightleftharpoons BH^+ + CH_3COO^- \quad (9.9)$$

Reacţiile (9.7) şi (9.8) nu sînt asemănătoare deoarece acidul conjugat, BH^+ şi baza conjugată, OH^- sau $CH_3CH_2O^-$ sînt mult mai acide şi respectiv mult mai bazice, decît acidul, H_2O sau CH_3CH_2OH şi respectiv baza, B. Aceasta face ca echilibrul să se îndrepte spre stînga. În reacţia (9.9) aciditatea lui BH^+ este comparabilă cu aceea a CH_3COOH, iar bazicitatea lui CH_3COO^- cu aceea a bazei B. Datorită acestui fapt, echilibrul nu se îndreaptă spre stînga.

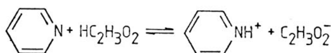
În concluzie, acidul acetic glacial va fi cel mai adecvat solvent, în timp ce alegerea unui solvent cu proprietăţi bazice va fi complet eronată.

În cazul titrării unui acid slab va exista o situaţie similară, cu diferenţa că solventul cel mai adecvat va fi cel ce prezintă proprietăţi bazice.

Nivelarea. În utilizarea solvenţilor acizi sau bazici există o dificultate majoră. Deoarece aceştia sînt solvenţi de nivelare, în mod normal nu permit diferenţierea amestecurilor de acizi sau de baze. De exemplu, în cazul unui amestec de butilamină şi piridină, dacă se utilizează acid acetic glacial, se poate determina numai bazicitatea totală, deoarece este titrat numai ionul de acetat,



$$CH_3-(CH_2)_3-NH_2 + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_3-NH_3^+ + C_2H_3O_2^-$$



În mod similar, solvenţii bazici ca butilamina sau etilendiamina sînt solvenţi de nivelare pentru acizi. Ca regulă generală, cu cît solventul este mai acid (sau bazic), cu atît este mai mare puterea sa de nivelare pentru baze (sau acizi). Aceste tipuri de solvenţi pot fi folosite pentru înlăturarea proprietăţilor acide foarte slabe (solvent bazic) sau proprietăţilor bazice foarte slabe (solvent acid) ale unui compus oarecare.

Diferenţierea. Dacă solventul este lipsit de proprietăţi acide sau bazice (cazul unui solvent aprotic), este eliminată problema nivelării, iar solventul poate fi utilizat pentru diferenţiere. În fig. 9.1, datele de titrare, pentru o serie de acizi tari, ilustrează puterea de diferenţiere a unui solvent aprotic, metil izobutil cetona. În apă, pentru toţi acizii anorganici se vor obţine aceleaşi curbe şi astfel diferenţierea nu este posibilă. Totuşi, diferenţierea este posibilă în metil izobutil-cetonă, realizîndu-se astfel o metodă convenabilă pentru analiza amestecurilor de acizi tari. Alte trăsături interesante sînt: salturile în curbele de titrare separate pentru fiecare hidrogen din H_2SO_4 şi mărimea saltului de potenţial. Pentru $HClO_4$, saltul de potenţial este de aproape 1 400 mV (de la -700 la $+700$). Deoarece sînt aproximativ 60 mV per unitate de pH, curba de titrare corespunde unui salt de titrare de aproape 23,5 unităţi de pH. În apă, titrarea prezintă un salt de aproape 12 unităţi de pH.

După cum se arată în fig. 9.1, puterea de diferențiere a metil izobutil cetonei nu este limitată numai la acizii tari. În figurile 9.2 și 9.3 se ilustrează puterea de diferențiere a altor solvenți.

Pe scurt, în practică, atunci cînd se are în vedere titrarea unui amestec de acizi sau baze, neavînd date asupra tăriei lor, trebuie să se utilizeze un solvent inert sau care nu produce o nivelare. Dacă acizii sau bazele sînt foarte slabe, este utilizat un solvent de nivelare, acid pentru baze și bazic pentru acizi, pentru a ajuta la înlăturarea proprietăților acide și bazice ale solutului. În general, acest lucru se face pe seama capacității de diferențiere.

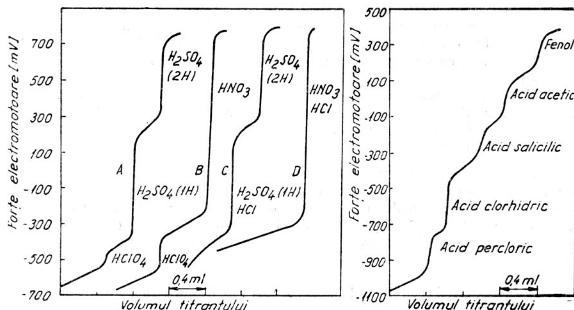


Fig. 9-1. Curbele de titrare ale acizilor tari în metil izobutil cetonă (titrant: hidroxid de tetrabutilamoniu).

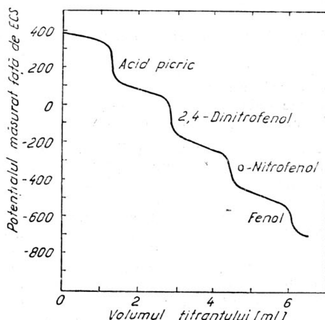


Fig. 9-2. Diferențierea unei serii de acizi în *t*-butil alcool (titrant: hidroxid de tetrabutil amoniu).

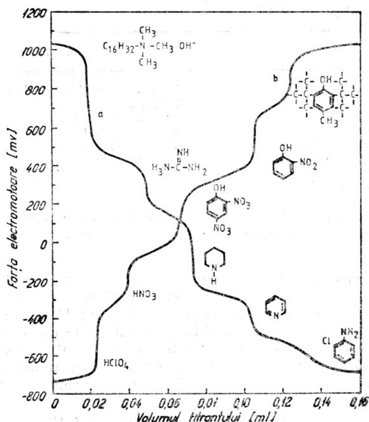


Fig. 9-3. Diferențierea acizilor și bazelor în solvent 3-metil-sulfolan, folosind ca titranți: *a* — $HClO_4$ și *b* — hidroxid de tetrabutilamoniu.

Solventul trebuie să mai corespundă și altor considerente practice, cum ar fi următoarele:

1. Titrantul și solutul trebuie să fie ușor miscibile cu solventul.
2. Solventul trebuie să aibă o toxicitate scăzută, să poată fi purificat cu ușurință, să fie accesibil și ieftin.
3. Produsele rezultate în urma neutralizării trebuie să fie solubile în solvent. Dacă nu există această posibilitate, este de preferat un precipitat cristalin.
4. Nu trebuie să aibă loc reacții colaterale.
5. Solventul trebuie să aibă o constantă dielectrică acceptabilă, în special pentru cazul în care, pentru detectarea punctului final, se folosesc metode potențiometrice.

9.4. TITRANȚI

Pentru titrările în soluțiile neapoase se întrebuințează o serie de titranți diferiți, folosind o varietate de solvenți. În general, pentru a obține o curbă de titrare bine definită se folosesc acizi și baze mai tari. Dacă solventul care este utilizat pentru titrant este diferit de cel utilizat pentru probă, în timpul titrării rezultă un amestec de solvent. În general, amestecul va prezenta o proprietate de nivelare caracteristică solventului cel mai nivelator din amestec

Tabelul 9.3. **Titranți pentru titrări în soluții neapoase**

Titranți acizi	Titranți bazici
$HClO_4$ în dioxan	Hidroxizi sau alcoolați de tetraalchil-amoniac
$HClO_4$ în acid acetic glacial	Hidroxizi sau alcoolați de tetrabutilamoniu
Acizi alchilsulfonici	$KOCH_3$ sau $NaOCH_3$
Acid *p*-toluensulfonic	$NaOCH_2CH_2NH_2$
Acid 2, 4-dinitrobenzensulfonic	Tetrametilguanidină
Acid 2, 4, 6-trinitrobenzensulfonic	Difenilguanidina
Acid fluorosulfonic	$NaC_2H_3O_2$ în $HC_2H_3O_2$
Acid trifluorometansulfonic	

și, în acest fel, domeniul de titrare al amestecului de solvenți va fi redus. De aceea, adeseori este avantajos să se utilizeze același solvent, atît pentru titrant, cît și pentru probă.

Titranți acizi. Titranții acizi sînt enumerați în tabelul 9.3. Acidul percloric, de departe cel mai răspîndit dintre acizii tari uzuali, este folosit de obicei utilizînd ca solvent acidul acetic sau dioxanul. Deși cu ajutorul dioxanului se obțin salturi de titrare mai bine definite, este mai dificil de utilizat, deoarece adeseori dioxanul este contaminat cu apă. Întrucît sursa de $HClO_4$ este o soluție 72%, apa este introdusă în mod automat în titrant. În acidul acetic, apa introdusă este scoasă prin adăugarea unei cantități stoechiometrice de anhidridă acetică.

În cazul folosirii ca titrant a $HClO_4$, uneori se întîlnește formarea unor săruri de neutralizare insolubile, sub formă de perclorați. Atunci cînd pentru detectarea punctului de echivalență se folosește o metodă potențiometrică, dacă precipitatul nu este cristalin, el poate provoca perturbări în funcționarea electrodului.

Un alt factor care justifică utilizarea frecventă a $HClO_4$ este remarcabila sa tărie. O tărie similară prezintă numai cîțiva alți acizi. Aceștia sînt acidul fluorosulfonic, acidul trifluorometilsulfonic, acidul 2, 4-dinitrobenzensulfonic și acidul 2, 4, 6-trinitrobenzensulfonic. Ultimii doi sînt ușor de procurat și de folosit.

Pentru standardizarea titranților acizi, se folosesc ca standarde primare: ftalatul acid de potasiu, tris(hidroximetil)aminometanul, difenilguanidina și carbonatul de sodiu. Folosirea lor scade în ordinea în care au fost prezentați.

Titranți bazici. În tabelul 9.3 se prezintă bazele care se utilizează ca titranți. Dintre acestea, bazele de amoniu de tip cuaternar sînt cele mai larg utilizate. Solvenții folosiți în mod uzual pentru baze sînt: metanolul, etanolul, izopropanolul sau un amestec de solvent format din benzen și unul dintre alcooli.

Grupul R poate fi un hidrocarbonat sau o combinație dintr-o largă varietate de hidrocarbonați, în general R=butil. Pentru prepararea bazelor de amoniu cuaternare, sînt disponibile două metode. În cadrul primei metode, iodura de tetrabutilamoniu este agitată odată cu Ag_2O în alcool:



$$2R_4N^+I + Ag_2O + CH_3OH \rightarrow R_4N^+OH^- + R_4N^+OCH_3^- + 2AgI$$

AgI este filtrată, iar soluția adusă la volum cu benzen (aproximativ 90%). Deoarece metanolul este acid, izopropanolul reprezintă o alegere mai bună, dar solubilitatea este totuși prea scăzută.

A doua metodă implică trecerea iodurii de tetrabutilamoniu în izopropanol, printr-o rășină schimbătoare de anioni puternic bazică, încărcată în forma OH^-.

Problemele puse în utilizarea bazelor cuaternare provin de la CO_2 și de la descompunerea prin reacția Hoffman, care produce amine terțiare, olefine și apă. Structura grupului R din baza folosită poate, de asemenea, să influențeze forma curbei de titrare.

Bazele cuaternare, deși sînt tari, nu sînt titranți ideali. De fapt nu există un titrant bazic ideal. Hidroxizii metalelor alcaline provoacă erori în cazul folosirii electrozilor de sticlă și formează, în mod frecvent, săruri de neutralizare parțial solubile. Datorită metodelor de preparare, bazele cuaternare vor avea întotdeauna în soluțiile lor solvenți amfoteri. Celelalte baze organice prezentate în tabelul 9.3 nu au o tărie la fel de mare. Atunci cînd se utilizează baze cuaternare în solvenți foarte bazici, adeseori, după punctul final, răspunsul de potențial va fi neregulat. În aceste cazuri, sînt uneori folositoare bazele organice.

Pentru standardizarea titranților bazici, se folosesc ca standarde primare acidul benzoic și acidul fenilcinconinic.

9.5. DETERMINAREA PUNCTULUI DE ECHIVALENȚĂ

Indicatori de culoare. Schimbarea culorii unui indicator acid-bază reprezintă un mod foarte util pentru detectarea punctului de echivalență. La fel ca și în mediile apoase, este ales un indicator care își schimbă culoarea la punctul stoechiometric sau foarte aproape de acesta.

O caracterizare sistematică a indicatorilor este dată prin înregistrarea potențialului la care indicatorul își schimbă culoarea. În acest mod, cunoscînd potențialul la punctul stoechiometric, poate fi ales un indicator adecvat.

Principala limită a folosirii indicatorilor constă în faptul că datele privind comportarea indicatorului cu un anumit solvent nu se pot aplica întotdeauna în același mod, pentru toți solvenții. Așadar, adeseori este necesar să avem date privind potențialul indicatorului pentru solventul ce va fi utilizat. Ca regulă generală, metilvioletul sau cristalvioletul, 1-naftolbenzen și roșul de metil sînt utilizați în cazul titrărilor bazelor slabe, în timp ce albastrul de timol, azovioletul (*p*-nitrobenzenazoresorcinol) și *o*-nitroanilina sînt utilizați la titrarea acizilor slabi.

Alte metode folosite la detectarea punctelor de echivalență

Pentru determinarea punctelor de echivalență în cazul titrărilor în medii neapoase, metodele potențiometrice sînt utilizate la fel de mult ca și indicatorii de culoare.

Aceste metode au avantajul de a furniza o înregistrare permanentă a curbei de titrare complete. Adeseori, prin examinarea curbei se poate detecta o comportare anormală. Procedeele de măsurare ale potențialului, precum și electrozii necesari în cazul acestor măsurători sînt prezentați în capitolele 10–13.

În cazul titrărilor neapoase, punctele de echivalență pot fi detectate în mod convenabil și prin alte metode ca: spectrometria, conductometria, termometria și amperometria.

9.6. APLICAȚII

Titrările acid-bază în medii neapoase sînt larg utilizate în analizele organice. Multe grupări funcționale pot fi titrate, ca acizi sau baze, prin alegerea solventului și titrantului potrivit. Acest tip de titrări necesită o grijă și o îndemînare experimentală mai ridicată, în comparație cu titrările acid-bază în medii apoase.

În acest caz, trebuie să se utilizeze sticlărie uscată, adeseori fiind necesară și prepararea unor solvenți complet lipsiți de apă. Soluțiile și titranții trebuie să fie protejați de umiditatea și de bioxidul de carbon din atmosferă. În practică, impuritățile datorate apei constituie singura limitare, deoarece se micșorează saltul titrării. Totuși, efectul apei asupra titrării variază în funcție de tăria acizilor și bazelor titrate; cu cît sînt mai tari, cu atît efectul este mai mic.

În cazul acizilor și bazelor foarte slabe, prezența unei cantități de numai 0,1...0,2% apă poate elimina saltul de titrare. În fig. 9.4 se ilustrează efectul apei asupra titrării neapoase a bazelor.

De asemenea, sînt posibile reacții colaterale între probă sau titrant și solvent. Toate acestea nu împiedică, totuși, folosirea titrărilor în medii neapoase pentru rezolvarea multor probleme practice. În general, precizia este mai bună decît 1% și adeseori chiar de 0,1%; valoarea va fi determinată de solventul și titrantul utilizat și de tăria acidului sau bazei titrate. În majoritatea cazurilor, titrarea este aplicată analizelor din domeniul macro sau semimacro. Titrările în medii neapoase sînt utilizate frecvent în multe domenii industriale cum ar fi: controlul calității produselor organice, prepararea produselor farmaceutice, industria explozivilor precum și în domeniul compușilor biologici importanți.

9.7. METODE ACID-BAZĂ INDIRECTE

Pentru analiza grupelor organice funcționale sînt folosite mai multe procedee cantitative care implică o măsurare indirectă acid-bază. În general, grupurile funcționale intră în reacție cu reactivul adăugat. În cazul unora

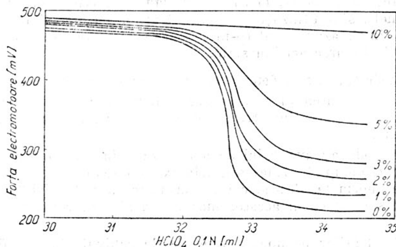
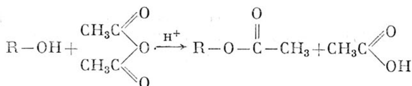


Fig. 9-4. Efectul apei asupra titrării bazelor în acid acetic glacial, folosind ca titrant acid percloric.

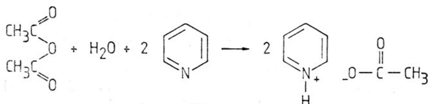
se titrează produsul reacție, care poate fi acid sau bazic. În alte cazuri reactivul, acid sau bazic, este utilizat în exces și cantitatea rămasă este titrată. Nu este întotdeauna necesar ca titrarea finală acid-bază să fie executată în medii neapoase. În paragrafele următoare, care ilustrează metode acid-bază indirecte, sînt descrise cîteva din cele mai folosite procedee.

Grupuri hidroxilice și aminice. Grupurile hidroxilice și grupurile aminice primare și secundare pot fi determinate printr-o reacție de acetilare:



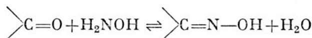
Deoarece reacția este catalizată de un acid (cel mai bun este $HClO_4$, dar pot fi utilizați și alți acizi), reactivul de acetilare, este un amestec de anhidridă acetică și $HClO_4$ în acetat de etil.

Din acest amestec se măsoară o anumită cantitate care este adăugată în proba de alcool. După trecerea unui timp de reacție adecvat, se adaugă un amestec de apă-piridină care hidrolizează excesul de anhidridă:

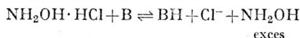


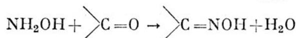
Acidul produs și catalizatorul acid sînt titrați cu o bază standard. O altă cantitate din amestecul de acetilare, minus proba este tratată în același fel. Diferența între cele două titrări corespunde cantității de grup hidroxilic prezent în probă. Reacția de acetilare poate fi catalizată și de o bază, în mod uzual se folosește piridina. În majoritatea cazurilor, cu ajutorul catalizatorilor acizi se obțin timpi de reacție mult mai scurți.

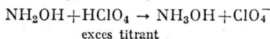
Grupuri carbonilice. Una din cele mai folosite metode pentru analiza aldehidelor și cetonelor folosește o reacție de oxidare



Această reacție este o reacție de echilibru, hidroxilamina liberă este rapid oxidată în aer. Reacția este catalizată de un acid. Pentru obținerea unor condiții de reacție optime se procedează în modul următor. În proba de carbonil se adaugă $NH_2OH \cdot HCl$ în exces (clorhidratul de hidroxilamină nu trebuie măsurat cu precizie). Apoi se adaugă o cantitate de bază, măsurată cu precizie (se utilizează o amină terțiară, cum ar fi 2-*N*, *N* dimetilaminoetanol) și reacția decurge după cum urmează



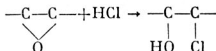




NH_2OH este produsă în mod stoechiometric în concordanță cu cantitatea de bază adăugată și, după reacție, NH_2OH rămasă este titrată cu un acid standard. Reacția este executată într-un amestec de metanol-izopropanol, iar acidul este preparat în metilcelosolv ($CH_3OCH_2CH_2OH$), obținîndu-se astfel un sistem neapos complet.

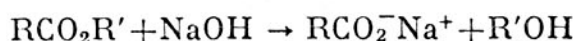
Epoxide. Epoxidele sînt produse chimice industriale foarte importante, utilizate în sinteza polimerilor și ca materiale primare pentru aplicații înrudite.

Cînd în proba epoxidică se adaugă o cantitate măsurată de HCl în dioxan, în exces, are loc o transformare cantitativă a clorhidrinei

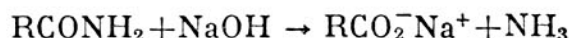


Acidul rămas este titrat ca o bază standard (NaOH în metanol). Pentru o titrare directă a epoxidelor dizolvate în acid acetic glacial, se poate folosi un acid mai reactiv, HBr.

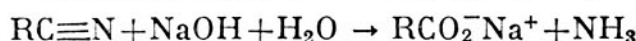
Esteri. Esterii, amidele și nitrilii pot fi saponificați, în condiții alcaline,



$$RCO_2R'+NaOH \rightarrow RCO_2^-Na^++R'OH$$



$$RCONH_2+NaOH \rightarrow RCO_2^-Na^++NH_3$$



$$RC\equiv N+NaOH+H_2O \rightarrow RCO_2^-Na^++NH_3$$

Pentru esteri sînt cîteva metode. În orice caz, pentru a se obține o reacție stoechiometrică rapidă, este necesară o cantitate mare de NaOH în exces. Atunci cînd se adaugă o cantitate măsurată de soluție de NaOH și baza rămasă este titrată cu un acid standard, se obține o precizie scăzută. O metodă mai bună constă în tratarea probei de ester cu o cantitate mare de NaOH în exces, la temperatură ridicată (pentru NaOH se folosește ca solvent glicolul).

După aceasta, tot amestecul este trecut printr-o rășină schimbătoare de cationi puternic acidă. În acest mod, NaOH este preschimbat în apă, iar $RCO_2^-Na^+$ este preschimbat în RCO_2H care este titrat cu o bază standard. În cazul acestei metode nu este necesar să se cunoască, cu exactitate, cantitatea de NaOH folosită.

9.8. CALCULE

Exemplul 9.1. O probă necunoscută conținînd un derivat de fenol slab acid a fost cîntărită (0,2213 g) și dizolvată în 25 ml de dimetilformamidă. Titrarea pînă la punctul de echivalență marcat de indicatorul azo-violet (sau determinat potențiometric), necesită 23,29 ml de hidroxid de tetrabutilamoniu 0,1010 *F*. Să se calculeze procentul de OH din probă



$$R'{-}OH+R_4NOH \rightarrow R_4N^+O{-}R'+HOH$$

(derivat de fenol)

Se presupune că fenolul este monoprotic, deci coeficientul de reacție este 1.

$$OH,\% = \frac{ml_{R_4NOH} \times F_{R_4NaOH} \times \text{coeficientul de reacție} \times OH \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$OH,\% = \frac{23,29\ ml \times 0,1010\ mmoli/ml \times 1 \times 17,01\ mg/mmoli \times 100}{221,3\ mg} = 18,07\%$$

Exemplul 9.2. Adeseori, se obişnuieşte ca rezultatele titrărilor acid-bază să fie date în termeni de echivalenţi de neutralizare. Să se calculeze echivalentul de neutralizare pentru acidul necunoscut din exemplul 9.1. Pentru bază, concentraţia formulară trebuie să fie schimbată în concentraţie normală

$$0{,}1010\ F = 0{,}1010\ N$$

şi

$$\text{mg de probă} = \text{ml}_{R_4NOH} \times N_{R_4NOH} \times \text{masa echivalentă}$$

$$221{,}3\ \text{mg} = 23{,}29 \times 0{,}1010\ \text{mE/ml} \times \text{masa echivalentă}$$

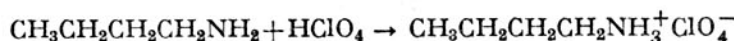
$$\text{masa echivalentă} = 94{,}08\ \text{mg/mE}$$

Dacă se cunoaşte stoechiometria reacţiei (numărul de hidrogeni acizi înlocuibili per moleculă) şi dacă proba este pură, se poate determina masa moleculară a compusului.

Exemplul 9.3. Izocianaţii utilizaţi pentru prepararea poliuretanilor pot fi determinaţi prin reacţia cu butilamină în exces şi titrarea excesului în dioxan cu $HClO_4$. Să se calculeze SCN din probă, ştiind că 0,2151 g de izocianat sînt amestecate cu 25,00 ml de butilamină 0,1157 *F*, iar pentru titrarea butilaminei în exces sînt necesari 14,91 ml de $HClO_4$ 0,1013 *F*



$$RSCN + CH_3CH_2CH_2CH_2NH_{2\ \text{exces}} \rightarrow RNHCSNHCH_2CH_2CH_2CH_3$$



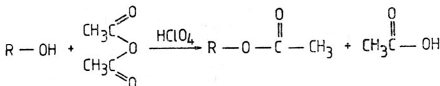
$$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 + HClO_4 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2NH_3^+ClO_4^-$$

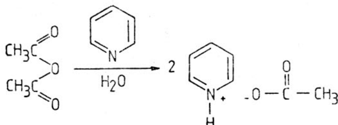
$$\text{SCN, \%} = \frac{(\text{ml}_{BuA} \times F_{BuA} - \text{ml}_{HClO_4} \times F_{HClO_4}) \times \text{coeficientul de reacţie} \times \text{SCN} \times 100}{\text{masa probei}}$$

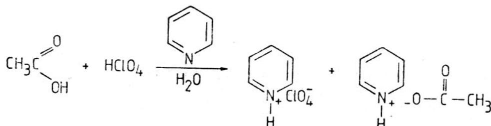
$$\text{SCN, \%} = \frac{(25{,}00\ \text{ml} \times 0{,}1157\ F - 14{,}91\ \text{ml} \times 0{,}1013\ F) \times 1 \times 58{,}08\ \text{mg/mol} \times 100}{215{,}1\ \text{mg}} = 37{,}34\ \%$$

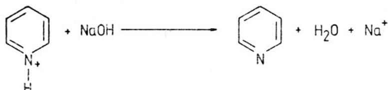
Exemplul 9.4. O probă de carbowax a fost dizolvată într-o cantitate minimă de acetat de etil. Se adaugă exact 5,00 ml dintr-un catalizator acid de acetilare [un amestec $HClO_4$—$(CH_3CO)_2O$ în acetat de etil] şi se închide conteinerul. După un timp de reacţie de 10 minute, se adaugă un amestec de piridină cu apă, care hidrolizează anhidrida acetică rămasă. După aceea, speciile acide din soluţie sînt titrate cu 33,45 ml de NaOH metanolic 0,5105 *F*. Să se calculeze procentul de OH din probă, dacă, după hidroliză, pentru o cantitate de 5,00 ml de amestec de acetilare sînt necesari 42,50 ml de titrant NaOH.

Reacţiile sînt:









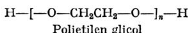
și, în consecință coeficientul de reacție este 1.

$$OH,\% = \frac{(ml_{NaOH} \times F_{NaOH} - ml_{NaOH} \times F_{NaOH}) \times \text{coeficientul de reacție} \times OH \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$OH,\% = \frac{(42{,}50 \text{ ml} \times 0{,}5105 \text{ mmol/ml} - 33{,}45 \text{ ml} \times 0{,}5105 \text{ mmol/ml}) \times 1 \times 17{,}01 \text{ mg/mmol} \times 100}{2\,311 \text{ mg}} =$$

$$= 3{,}40\,\%.$$

Carbowaxul este un polimer industrial solubil în apă, utilizat ca lubrifiant, pentru matrițe, fibre textile, operațiuni de prelucrare a metalelor, coafură, pictură și ca unguent în produsele farmaceutice. Structura sa este următoarea:



$H—[—O—CH_2CH_2—O—]_n—H$

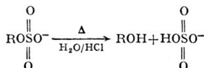
Polietilen glicol

Masa sa moleculară variază în domeniul de la 1 000 la 6 000.

Prin această metodă sînt determinate grupurile hidroxilice, terminale, care pot fi corelate cu masa moleculară. Deoarece la mase moleculare diferite, acest polimer prezintă proprietăți și aplicații diferite, această analiză este foarte importantă în industrie.

9.9. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt avantajele titrărilor acid-bază în soluții neapoase, față de titrările în mediu apos?
2. Să se aranjeze următoarele grupuri funcționale în ordinea crescîndă a acidității: enol, acid sulfonic, tiofenol, acid carboxilic alifatic, fenol.
3. Să se facă diferența între solvenții amfoteri, aprotici, protogenici și protofilici.
4. În ce condiții se va folosi un solvent bazic, acid sau neutru?
5. Ce se înțelege prin solvent de diferențiere? Dar prin solvent de nivelare?
6. De ce nu se utilizează HCl, în mod obișnuit, drept titrant în cazul titrărilor neapoase?
7. Să se explice de ce $HClO_4$ este un acid mai tare în acid acetic glacial, decît în apă?
8. Să se aleagă un solvent și un titrant pentru titrările următoare:
   a. Cafeină
   b. Sulfamide
   c. Aminoacizi
   d. Alcaloizi
   e. Clorhidrat de antihistamină
   f. Acizi grași
   g. Amestec de butilamină-piridină
   h. Amestec de acid benzoic-fenol
   i. Amestec de H_2SO_4—HCl
   j. Anhidride
9. De ce în cazul titrărilor neapoase, trebuie să fie exclusă prezența apei?
10. Sărurile esterilor alchilici monosubstituiți ai acizilor sulfonici pot fi hidrolizate cu HCl pînă la alcoolul corespunzător și ionul de bisulfat, conform reacției:



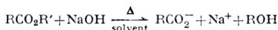
$$ROSO_3^- \xrightarrow[H_2O/HCl]{\Delta} ROH + HOSO_3^-$$

Să se arate cum poate fi folosită această reacție, ca o metodă potențială, pentru analiza sulfaților alchilici de sodiu (aceștia fiind niște agenți tensioactivi foarte importanți).

11. De ce nu este acetona un solvent potrivit pentru acidul tare $HClO_4$, folosit ca titrant? Dar pentru baza tare $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N^+OH^-$ folosită ca titrant?
12. Să se explice de ce piridina este un solvent potrivit pentru titrarea acizilor, dar nu și pentru titrarea bazelor.

13. Ce efect are CO_2 dizolvat asupra titrării acizilor în metil izobutil-cetonă? Dar asupra bazelor în acetonitril?

14. Analiza esterilor se poate face prin saponificare, conform reacției



$$RCO_2R' + NaOH \xrightarrow[\text{solvent}]{\Delta} RCO_2^- + Na^+ + ROH$$

Să se pună la punct o metodă de determinare a esterilor, folosind o titrare de tipul acid-bază.

9.10. PROBLEME

1*. Un titrant $HClO_4/CH_3COOH$ a fost standardizat față de ftalat acid de potasiu (KHP) (204,2). Să se calculeze concentrația formulară a titrantului, dacă 0,2600 g de KHP au fost neutralizate de 15,11 ml de titrant.

2. O probă acidă necunoscută care cîntărește 0,3415 g, a fost dizolvată în acetonă și titrată cu 27,54 ml de R_4NOH 0,1100 *F*. Să se calculeze conținutul de COOH din probă, în procente.

3. O probă de amină necunoscută cîntărind 0,2511 g a fost dizolvată în CH_3COOH și titrată cu 10,56 ml de $HClO_4/CH_3COOH$ 0,1511 *F*. Să se calculeze procentul de NH_2 din probă.

4*. O probă dintr-un amestec de sulfatiazol (255,3) și sulfapiridină (249,3) cîntărind 0,7111 g a fost dizolvată în acetonă și apoi titrată cu R_4NOH 0,0959 *F*. Primul salt și cel de al doilea au avut loc la 13,12 ml și respectiv, la 21,65 ml. Să se calculeze procentul fiecărei substanțe din amestec. (Sulfatiazolul este baza mai tare).

5*. O probă epoxidică cîntărind 0,2273 g a fost tratată cu 50,00 ml de soluție HCl/dioxan 0,1000 *F*. Excesul necesită 14,88 ml de NaOH 0,1240 *F*. Să se calculeze procentul de epoxid (C_2O) din probă.

6*. Una din încercările efectuate în cadrul controlului de calitate al esterilor, este măsurarea „valorii de saponificare“, definită drept cantitatea de KOH, exprimată în mg, necesară pentru a neutraliza acizii grași rezultați din hidroliza completă a unui gram din probă.

O probă de ulei de ricin cîntărind 1,000 g este încălzită cu 25,00 ml de KOH în etanol, aproximativ 0,2 *F*. După răcire, excesul de KOH necesită 8,20 ml de HCl 0,2050 *F*.

O probă martor, tratată în același mod, necesită 24,02 ml de acid. Să se calculeze valoarea de saponificare pentru uleiul de ricin.

7. O probă de carbonil cîntărind 2,0110 g a fost tratată cu exact 20 ml de 2-dimetilaminoetanol 0,2500 *F* și 25 ml de clorură de hidroxilamoniu 0,4000 *F*. După un timp de reacție adecvat, soluția a fost titrată cu 14,35 ml de $HClO_4$ 0,2010 *F*. O probă martor, tratată în același mod, necesită 24,05 ml de titrant acid. Să se calculeze procentul de CO din probă.

8*. Aminele primare pot fi determinate prin acetilare. O probă de amină cîntărind 0,6750 g este dizolvată în acetat de etil și tratată cu 10,00 ml dintr-un amestec de acetilare acid folosit drept catalizator. După un timp de reacție adecvat și după hidroliză, proba este titrată cu 25,76 ml de NaOH 0,4107 *F*. După hidroliză, o cantitate de 5,00 ml din agentul de acetilare necesită 19,70 ml de bază. Să se calculeze procentul de NH_2 din probă.

9*. Codeina, un alcaloid monoprotic ($C_{18}H_{21}NO_3$) poate fi determinată prin titrare cu $HClO_4$ în acid acetic. Să se calculeze puritatea probei, în procente, dacă o probă de codeină cîntărește 0,3169 g și pentru neutralizare sînt necesari 9,75 ml de $HClO_4$ 0,1061 *F*.

10*. Acidul *p*-aminosalicilic (PAS) ($C_7H_7NO_3$) este un medicament antituberculos diprotic, prezentat sub formă de tablete. El poate fi determinat prin pulverizarea tabletelor, extracție cu acetonă anhidră, filtrare și titrarea filtratului pînă la primul punct de echivalență cu titrant R_4NOH. O probă cîntărind 0,3123 g necesită pentru neutralizare 7,91 ml de R_4NOH 0,1081. Să se calculeze conținutul de PAS per tabletă, în mg, știind că masa medie a unei tablete este de 1,2141 g.

---

* Pentru problemele marcate cu asterisc, răspunsurile sînt prezentate la sfîrșitul cărții.

10. ECHILIBRE REDOX

10.1. DEFINIȚII

O reacție de oxido-reducere (redox) este aceea în care reactanții suferă schimbări în starea lor de oxidare. În reacția (10.1),



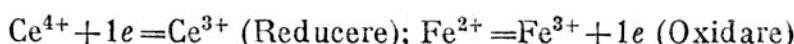
$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (10.1)$$

care poate fi utilizată și pentru determinarea fierului, ceriul își schimbă starea de oxidare de la 4^+ la 3^+, cîștigînd un electron, în timp ce fierul își schimbă starea de oxidare de la 2^+ la 3^+, pierzînd un electron.

Cîștigul de electroni este un proces de reducere, în timp ce oxidarea reprezintă o pierdere de electroni. În reacțiile redox trebuie să aibă loc ambele fenomene. Reducerea nu poate avea loc în absența oxidării sau invers. De asemenea, numărul total de electroni pierduți trebuie să fie egal cu numărul total de electroni cîștigați.

Substanța care suferă o micșorare a stării de oxidare este agentul oxidant, iar substanța care suferă o creștere a stării de oxidare, este agentul reducător. Un agent de oxidare provoacă oxidarea altor substanțe, în timp ce el însuși este redus. În contrast cu aceasta, un agent reducător provoacă reducerea altor substanțe, în timp ce el însuși este oxidat.

În reacția (10.1), agentul de oxidare este Ce^{4+} iar agentul de reducere este Fe^{2+}. Etapele de oxidare și de reducere pot fi reprezentate prin următoarele semireacții:



$$Ce^{4+} + 1e = Ce^{3+} \text{ (Reducere)}; \quad Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e \text{ (Oxidare)}$$

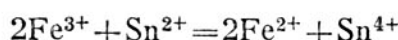
sau, în general, prin:



$$A_{ox} + ne = A_{red} \qquad B_{red} = B_{ox} + ne$$

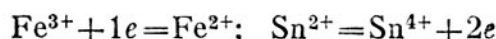
În cadrul fiecărei reacții, formele oxidate și reduse reprezintă un cuplu redox.

În alte cazuri, este posibil ca Fe^{3+} să fie agentul oxidant, ca urmare a reacției formîndu-se Fe^{2+}. De exemplu, Fe^{3+} este redus de Sn^{2+}, conform reacției:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

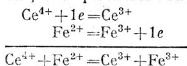
pentru care semireacțiile sînt:



$$Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+}; \quad Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e$$

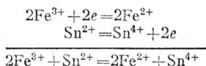
Deși semireacția ce implică fierul poate avea loc în ambele sensuri, nu trebuie confundată cu o reacție de echilibru. Așa cum s-a spus mai înainte, nici o semireacție nu poate avea loc ca atare.

Dacă se pun împreună un agent oxidant și un agent reducător adecvat, cum este cazul $Ce^{4+}-Fe^{2+}$, atunci are loc o reacție cu condiția să nu existe nici o problemă de cinetică. Reacția completă este o sumă a celor două semireacții:



$$Ce^{4+}+1e=Ce^{3+}$$
$$Fe^{2+}=Fe^{3+}+1e$$
$$\overline{Ce^{4+}+Fe^{2+}=Ce^{3+}+Fe^{3+}}$$

În acest exemplu, se cîștigă un electron și se pierde altul. Pe de altă parte, în cazul reacției $Fe^{3+}-Sn^{2+}$ se cîștigă un electron și se pierd doi. Deoarece numărul de electroni cîștigați și pierduți trebuie să fie egal, semicelula $Fe^{3+}=Fe^{2+}$ trebuie înmulțită cu 2. Atunci se pierd doi electroni și se cîștigă tot doi:



$$2Fe^{3+}+2e=2Fe^{2+}$$
$$Sn^{2+}=Sn^{4+}+2e$$
$$\overline{2Fe^{3+}+Sn^{2+}=2Fe^{2+}+Sn^{4+}}$$

Tabelul agenților de oxidare și de reducere. Agenții de oxidare și formele lor reduse pot fi aranjați într-o anumită ordine, în funcție de capacitatea lor de a cîștiga și respectiv de a pierde electroni. În anexa IV se prezintă un astfel de aranjament pentru o anumită grupă de semireacții care este denumit tabelul potențialelor de reducere standard.

Din modul de întocmire a anexei IV, pot fi trase cîteva concluzii importante. Toate reacțiile sînt scrise ca niște reacții de reducere. Astfel, agenții de oxidare sînt în partea stîngă, iar agenții de reducere în dreapta.

Substanțele aflate în partea superioară a părții ocupate de forma oxidată (cel mai pozitiv potențial) sînt agenți de oxidare mai puternici, în timp ce substanțele aflate în partea inferioară a părții ocupată de forma redusă (cel mai negativ potențial) sînt agenți reducători puternici. Cu cît agenții de oxidare și de reducere sînt mai puternici, cu atît reacția dintre ei doi este mai completă și dovedește că nu există factori cinetici. Pe de altă parte, pe măsură ce agentul de oxidare și cel de reducere ocupă în tabel o poziție mai apropiată, reacția devine mai puțin completă. Aceste concluzii sînt ilustrate în fig. 10.1.

Pornind de la tabelul potențialelor de reducere standard se pot calcula sau pot fi prevăzute multe din proprietățile chimice.

De exemplu, este posibil să se prevadă dacă va avea loc o anumită reacție, să se calculeze constanta de echilibru, să se calculeze concentrația diverselor specii la echilibru, să se calculeze potențialul celulelor și să se stabilească coeficienții ecuațiilor redox. Trebuie subliniat, totuși, faptul că, din datele cuprinse în anexa IV, nu se poate aprecia dacă o reacție decurge mai repede sau mai încet.

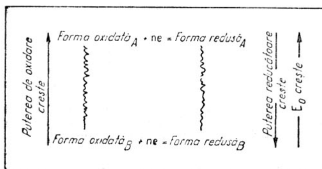


Fig. 10-1. Tendințele manifestate în tabelul potențialelor de reducere.

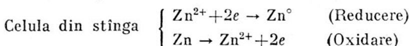
10.2. CELULE ELECTROCHIMICE

Există două feluri de celule electrochimice: galvanice și electrolitice. O celulă galvanică este aceea în care are loc o modificare de natură chimică, în mod spontan, producîndu-se energie electrică. Cu ajutorul acestui tip de celulă este posibil să se transforme energia electrică în lucru mecanic util. Un exemplu tipic îl reprezintă acumulatorul cu plumb, obișnuit.

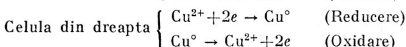
Spre deosebire de aceasta, o celulă electrolitică este aceea în care, aplicîndu-se celulei o tensiune electrică exterioară, se forțează producerea unor reacții electrochimice care nu au loc în mod spontan. Așadar, pentru a se produce o anumită reacție electrochimică, cum ar fi în cazul cromării, se consumă energie electrică.

Celula galvanică. În fig. 10.2 se prezintă o celulă galvanică simplă, tipică. Părțile ei esențiale sînt un pahar de laborator ce conține o bară de Zn într-o soluție de Zn^{2+} 1,0 M, al doilea pahar de laborator ce conține o bară de Cu într-o soluție de Cu^{2+} 1,0 M, o concentrație de H^+ 1,0 M în ambele vase și o punte de sare care face legătura între cele două soluții. Cele două bare sînt legate prin intermediul unui conductor pe care se montează un întrerupător și un aparat de măsură a potențialului. Cînd întrerupătorul este închis, devine posibilă trecerea unui flux de curent prin conductor, bare, soluții și prin puntea de sare. Puntea de sare conține o suspensie de KCl în gelatină și permite trecerea curentului electric între cele două soluții de Cu^{2+} și Zn^{2+}, fără ca acestea să se amestece.

Imediat ce întrerupătorul este închis, pe aparatul de măsură se observă un potențial de 1,100 V, iar în cele două vase se pune în evidență apariția unor reacții chimice. Precizia și numărul de cifre semnificative implicate va depinde de condițiile experimentale. În fiecare semicelulă pot avea loc următoarele reacții*:



Celula din stînga $\begin{cases} Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^\circ & \text{(Reducere)} \\ Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e & \text{(Oxidare)} \end{cases}$



Celula din dreapta $\begin{cases} Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^\circ & \text{(Reducere)} \\ Cu^\circ \rightarrow Cu^{2+} + 2e & \text{(Oxidare)} \end{cases}$

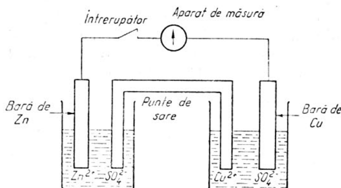
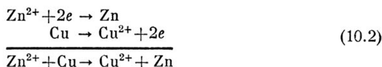


Fig. 10-2. Celulă galvanică tipică. Celula a fost preparată inițial astfel încît toate concentrațiile sînt de 1,00 M (unități de activitate).

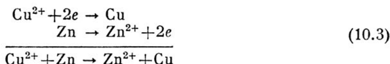
---

* Se pot face și presupuneri asupra posibilității ca într-o reacție electrochimică să participe și H_2O sau anionii. Faptul că în acest exemplu, aceste reacții nu au loc va deveni evident în paragrafele următoare.

Deoarece pot avea loc ambele reacţii, de oxidare şi de reducere, cele patru reacţii pot fi împărţite în două perechi:



$$\begin{array}{l} Zn^{2+}+2e \rightarrow Zn \\ \quad\; Cu \rightarrow Cu^{2+}+2e \\ \hline Zn^{2+}+Cu \rightarrow Cu^{2+}+Zn \end{array} \qquad (10.2)$$



$$\begin{array}{l} Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu \\ \quad\; Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e \\ \hline Cu^{2+}+Zn \rightarrow Zn^{2+}+Cu \end{array} \qquad (10.3)$$

Din punct de vedere chimic, trebuie să fie posibil să se spună ce reacţie are loc.

În cazul reacţiei (10.2), masa barei de zinc va creşte, iar masa barei de cupru se va micşora, în timp ce concentraţia de Zn^{2+} se va micşora, iar concentraţia de Cu^{2+} se va mări. În cazul reacţiei (10.3), fenomenul este invers. În mod experimental, se poate observa că atomii de zinc (din bara de Zn) sînt oxidaţi pînă la ioni de zinc (II) de către electronii produşi la electrodul de zinc. Aceşti electroni trec prin conductorul exterior pînă la electrodul de cupru şi se combină cu ionii de cupru (II). În acest mod, ionii de cupru (II) sînt reduşi la cupru metalic, care se depune pe electrodul de cupru.

În mod experimental, nu se poate măsura potenţialul pentru fiecare semicelulă. În consecinţă, trebuie să se stabilească drept standarde anumite semicelule, celelalte fiind comparate faţă de standard.

Electrodul de hidrogen. Prin convenţie, ca electrod de referinţă a fost ales electrodul normal de hidrogen (ENH). Acestui electrod i se atribuie, în mod arbitrar, un potenţial de valoare zero, dacă îndeplineşte o serie de condiţii specifice. Aşadar, pentru a determina potenţialele semicelulelor $Zn^{2+}-Zn$ şi $Cu^{2+}-Cu$, fiecare este combinată cu ENH şi se măsoară potenţialul celulei. Deoarece, prin definiţie, ENH are un potenţial fix, reproductibil, de valoare 0,000 V, se poate calcula cu rapiditate potenţialul pentru cealaltă semicelulă. Înainte de a se ilustra modul de calcul pentru potenţialul semicelulelor, este necesar să se discute proprietăţile electrodului normal de hidrogen.

În fig. 10.3 este prezentat un electrod de hidrogen tipic.

Nu se foloseşte un electrod cu o suprafaţă lucioasă, ci un burete de platină sau un electrod de platină platinată,

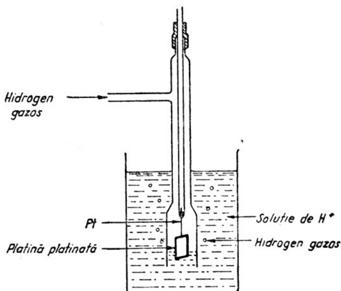


Fig. 10-3. Electrod de hidrogen tipic, în condiţii standard, H^+=unitatea de activitate; T=25°C; Presiunea H_2=1 atm.

care are o culoare neagră. Acesta are proprietatea de a produce, în semicelulă, o reacție reversibilă:

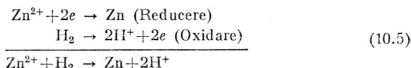


$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \qquad (10.4)$$

Acest tip special de electrod de platină este executat prin electrodepunerea platinei provenite dintr-o soluție de platină (IV)-HCl, pe un electrod de platină.

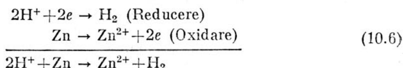
În afară de reversibilitate, celelalte proprietăți impuse electrodului de hidrogen normal sînt: presiunea hidrogenului gazos egală cu 1 atm, activitatea ionului de hidrogen egală cu unitatea și o temperatură de 25°C.

Dacă se prepară o celulă compusă din ENH și semicelula $Zn^{2+}-Zn$, se măsoară o tensiune de 0,763 V și sînt posibile două seturi de reacții:



$$\begin{array}{rl} Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn & \text{(Reducere)} \\ H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e & \text{(Oxidare)} \\ \hline Zn^{2+} + H_2 \rightarrow Zn + 2H^+ & \end{array} \qquad (10.5)$$

sau

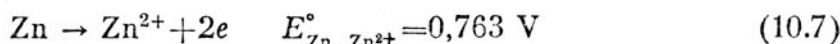


$$\begin{array}{rl} 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 & \text{(Reducere)} \\ Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e & \text{(Oxidare)} \\ \hline 2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2 & \end{array} \qquad (10.6)$$

Reacția, care are loc, este ultima (ec. 10.6), în care H^+ este redus și Zn este oxidat. Deoarece potențialul ENH este 0,000 V, potențialul semicelulei de zinc trebuie să fie 0,763 V.

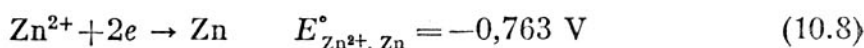
$$E^\circ_{H^+, H_2} + E^\circ_{Zn, Zn^{2+}} = 0{,}763 \text{ V}^*$$

Așadar, pot fi scrise următoarele:



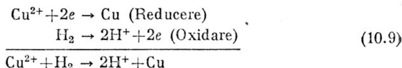
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad E^\circ_{Zn, Zn^{2+}} = 0{,}763 \text{ V} \qquad (10.7)$$

și



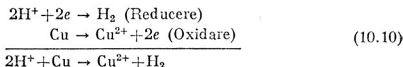
$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn \qquad E^\circ_{Zn^{2+}, Zn} = -0{,}763 \text{ V} \qquad (10.8)$$

Pentru celula Cu^{2+}, Cu și ENH se va găsi un potențial de 0,337 V, fiind posibile două seturi de reacții:



$$\begin{array}{rl} Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu & \text{(Reducere)} \\ H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e & \text{(Oxidare)} \\ \hline Cu^{2+} + H_2 \rightarrow 2H^+ + Cu & \end{array} \qquad (10.9)$$

sau:



$$\begin{array}{rl} 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 & \text{(Reducere)} \\ Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e & \text{(Oxidare)} \\ \hline 2H^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + H_2 & \end{array} \qquad (10.10)$$

---

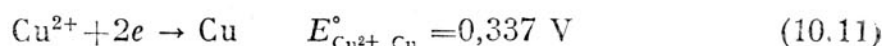
* Atenție la nomenclatură: $E^\circ_{H^+, H_2}$ înseamnă că potențialul reacției semicelulei este scris ca un proces de reducere, în timp ce $E^\circ_{Zn, Zn^{2+}}$ înseamnă că potențialul reacției semicelulei este scris ca un proces de oxidare.

Reacţia care are loc este (10.9), adică reducerea Cu^{2+} şi oxidarea H_2. Deoarece potenţialul ENH este 0,000 V, potenţialul semicelulei de cupru trebuie să fie de 0,337 V, sau:

$$E^{\circ}_{Cu^{2+}, Cu} + E^{\circ}_{H_2, H^+} = 0,337 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{Cu^{2+}, Cu} = 0,337 \text{ V}$$

Deci se poate scrie că:



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad E^{\circ}_{Cu^{2+}, Cu} = 0,337 \text{ V} \qquad (10.11)$$

sau



$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad E^{\circ}_{Cu, Cu^{2+}} = -0,337 \text{ V} \qquad (10.12)$$

În conformitate cu convenţiile stabilite, reacţiile semicelulei trebuie să fie exprimate sub forma unor reacţii de reducere, iar potenţialele lor, prezentate într-o ordine relativă la ENH, alcătuiesc tabelul potenţialelor de reducere standard (Anexa IV). Pentru cuplurile Zn^{2+}—Zn (10.8) şi Cu^{2+}—Cu (10.11), valorile sînt incluse în anexa IV, deoarece în aceste semicelule au fost utilizate condiţii standard. Pe scurt, pentru a defini condiţiile standard sînt utilizate următoarele criterii:

1. Activitatea ionului de hidrogen este egală cu unitatea (1,00 *M*);
2. Concentraţiile tuturor speciilor solubile sînt egale cu o unitate de activitate (1,00 *M*);
3. Presiunea parţială a tuturor gazelor este de 1,00 atm;
4. Temperatura este de 25°C;
5. Nu trebuie să fie prezenţi agenţi de complexare.

Potenţialele semicelulelor nu sînt determinate întotdeauna prin comparaţie directă cu electrodul de hidrogen. În multe cazuri, care vor fi arătate în capitolele viitoare, valorile sînt obţinute prin calcul. De asemenea, este important să se sublinieze faptul că este indiferent dacă un anumit potenţial este raportat la ENH sau la orice alt electrod de referinţă, deoarece diferenţa dintre potenţialele de electrod nu depinde de electrodul de referinţă folosit.

10.3. CALCULE PRIVIND CELULELE

Pentru chimistul analist calculele privind celulele prezintă o deosebită importanţă, deoarece pot fi folosite pentru a preconiza dimensiunea unei reacţii redox, precum şi schimbările de potenţial, în funcţie de concentraţie. În cele ce urmează, se prezintă pe scurt principiile de bază necesare pentru aceste calcule.

1. Prin convenţie, pentru a descrie complet celulele, se foloseşte o reprezentare prescurtată. Notarea celulelor este uşurată de cîteva reguli generale. Acestea sînt expuse în cele ce urmează:

a. Moleculele, elementele, gazele şi materialele din care sînt formaţi electrozii sînt reprezentate prin simbolurile chimice obişnuite. Concentraţiile ionilor şi moleculelor precum şi presiunile parţiale ale gazelor sînt date în paranteze.

b. Pentru a ilustra limita dintre o fază de electrod şi o fază de soluţie sau între două faze de soluţie, se foloseşte o singură linie verticală (|). Potenţialul la interfaţă este inclus în potenţialul total al celulei.

c. O linie verticală dublă (||) reprezintă un contact electrolitic între cele două semicelule, cum ar fi o punte de sare, care are o diferenţă de potenţial egală cu zero la limita fazei (în realitate la contact apare un mic potenţial cunoscut sub numele de potenţial de difuziune). Deocamdată, în acest punct al discuţiei, potenţialul de difuziune care în mod obişnuit este mic şi adeseori neglijat, este considerat egal cu zero.

d. În mod arbitrar, electrodul din partea dreaptă a celulei galvanice este considerat drept catod, iar electrodul din stînga este considerat anod, fiind încărcaţi pozitiv şi respectiv, negativ.

2. O ecuaţie generală care descrie potenţialul celulei este dată de expresia:

$$E^{\circ}_{\text{dreapta (red)}} + E^{\circ}_{\text{stînga (ox)}} = E^{\circ}_{\text{celulă}} \tag{10.13}$$

În mod similar, potenţialul celulei este calculat în termeni de potenţiale de reducere, prin ecuaţia

$$E^{\circ}_{\text{dreapta (red)}} - E^{\circ}_{\text{stînga (red)}} = E^{\circ}_{\text{celulă}} \tag{10.14}$$

Avantajul ecuaţiei (10.13) constă în faptul că semicelulele şi, respectiv potenţialele lor sînt scrise aşa cum se găsesc. În acest mod, întreaga reacţie este obţinută rapid prin adunarea celor două semicelule echilibrate.

3. Dacă reactanţii se prezintă la stările lor standard, variaţia de energie liberă este dată de relaţia:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \tag{10.15}$$

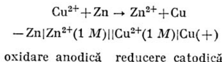
unde: semnul ° se referă la condiţiile standard; G° este variaţia de energie liberă standard, în jouli*; n este numărul de electroni care iau parte în reacţie; F este 1 Faraday (96,847 coulombi); E° este tensiunea celulei în condiţii standard.

4. Pentru o tensiune a celulei, $E_{\text{celulă}}$, pozitivă (variaţia de energie liberă este negativă), reacţia poate avea loc în sensul în care a fost scrisă şi se spune că este spontană (celulă galvanică). Dacă $E_{\text{celulă}}$ este negativă (variaţia de energie liberă este pozitivă), reacţia nu este spontană; pentru ca reacţia să aibă loc în sensul în care a fost scrisă este nevoie să se aplice o energie exterioară (celulă electrolitică). Semnul *nu indică* dacă reacţia are loc în realitate. Aceasta este o problemă cinetică şi viteza de reacţie poate fi determinată prin cercetarea cineticii reacţiei.

5. Pentru o semicelulă, potenţialul poate fi calculat în alte condiţii decît condiţiile standard, numai dacă sînt cunoscute toate concentraţiile şi potenţialul de reducere standard. Acest calcul este posibil cu ajutorul ecuaţiei Nernst.

Exemplul 10.1. Să se scrie reprezentarea prescurtată pentru celula din fig. 10.2, aşa după cum a fost scrisă şi pentru direcţia inversă. Să se calculeze potenţialul pentru fiecare celulă.

În conformitate cu concentraţiile stabilite, reacţia desfăşurată în sensul în care a fost scrisă şi reprezentarea prescurtată pentru această celulă, sînt:



$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

$$- Zn|Zn^{2+}(1\ M)||Cu^{2+}(1\ M)|Cu(+)$$

oxidare anodică   reducere catodică

* 1 cal/mol = 4,189 jouli. Se obişnuieşte ca energia liberă să fie exprimată, mai curînd, în cal/mol sau kcal/mol, decît în jouli.

iar potențialul celulei este

$$E^{\circ}_{\text{dreapta (red)}}+E^{\circ}_{\text{stînga (ox)}}=E^{\circ}_{\text{celulă}}$$

$$0{,}337\ \text{V}+0{,}763\ \text{V}=+1{,}100\ \text{V}$$

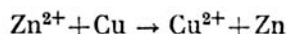
sau, utilizînd potențialele de reducere:

$$E^{\circ}_{\text{dreapta (red)}}-E^{\circ}_{\text{stînga (red)}}=E^{\circ}_{\text{celulă}}$$

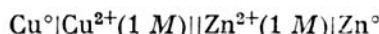
$$0{,}337\ \text{V}-(-0{,}763\ \text{V})=+1{,}100\ \text{V}$$

Deoarece potențialul calculat este pozitiv, reacția are loc în sensul în care a fost scrisă, cu producerea unui potențial de 1,100 V.

Dacă diagrama din fig. 10.2 este inversată, elementul de Zn fiind în dreapta și elementul de cupru în stînga, reacția și celula vor fi următoarele:



$$Zn^{2+}+Cu \rightarrow Cu^{2+}+Zn$$



$$Cu^{\circ}|Cu^{2+}(1\ M)||Zn^{2+}(1\ M)|Zn^{\circ}$$

iar potențialul celulei este

$$E^{\circ}_{\text{dreapta (red)}}+E^{\circ}_{\text{stînga (ox)}}=E^{\circ}_{\text{celulă}}$$

$$-0{,}763\ \text{V}+(-0{,}337\ \text{V})=-1{,}100\ \text{V}$$

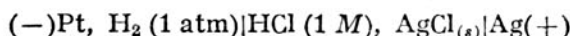
sau, utilizînd potențialele de reducere:

$$E^{\circ}_{\text{dreapta (red)}}-E^{\circ}_{\text{stînga (red)}}=E^{\circ}_{\text{celulă}}$$

$$-0{,}763\ \text{V}-(+0{,}337\ \text{V})=-1{,}100\ \text{V}$$

În sensul în care a fost scrisă reacția nu este spontană. Pentru ca să se desfășoare în acest sens, sistemul trebuie să primească o energie din exterior.

Exemplul 10.2. Să se calculeze potențialul celulei pentru:



$$(-)Pt,\ H_2\ (1\ \text{atm})|HCl\ (1\ M),\ AgCl_{(s)}|Ag(+)$$

Oxidare anodică   Reducere catodică



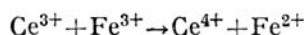
$$H_2+2AgCl \rightarrow 2HCl+2Ag$$

$$E^{\circ}_{\text{celulă}}=E^{\circ}_{AgCl,\ Ag}-E^{\circ}_{H^+,\ H_2}=0{,}222\ \text{V}-0\text{V}=+0{,}222\ \text{V}$$

Exemplul 10.3. Să se calculeze potențialul pentru următoarea celulă:



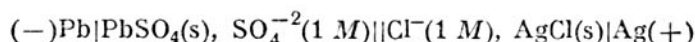
$$(-)\ Pt|Ce^{3+}(1\ M),\ Ce^{4+}(1\ M),\ HClO_4\ 1\ F||Fe^{3+}(1\ M),\ Fe^{2+}(1\ M)|Pt(+)$$



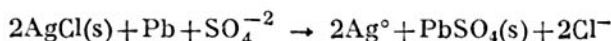
$$Ce^{3+}+Fe^{3+}\rightarrow Ce^{4+}+Fe^{2+}$$

$$E^{\circ}_{\text{celulă}}=E^{\circ}_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}}-E^{\circ}_{Ce^{4+},\ Ce^{3+}}=0{,}771\ \text{V}-(+1{,}70\ \text{V})=-0{,}93\ \text{V}$$

Exemplul 10.4. Să se calculeze potențialul pentru următoarea celulă:



$$(-)Pb|PbSO_4(s),\ SO_4^{-2}(1\ M)||Cl^-(1\ M),\ AgCl(s)|Ag(+)$$



$$2AgCl(s)+Pb+SO_4^{-2} \rightarrow 2Ag^{\circ}+PbSO_4(s)+2Cl^-$$

$$E^{\circ}_{\text{celulă}}=E^{\circ}_{AgCl,\ Ag}-E^{\circ}_{PbSO_4,\ Pb}=0{,}222\ \text{V}-(-0{,}356\ \text{V})=+0{,}578\ \text{V}$$

Aceste trei exemple ilustrează și alte proprietăți utile ale celulelor precum și construcția lor. Celula din exemplul 10.2 ilustrează o celulă fără potențial de difuzie, în figura 10.4 prezentîndu-se schema tipică. Celulele de acest tip s-au dovedit foarte utile în determinarea precisă a activității ionului de hidrogen în soluție. Ambele semicelule din exemplul 10.3 sînt compuse numai din specii ionice, în timp ce în exemplul 10.4 cele două semicelule sînt depen-

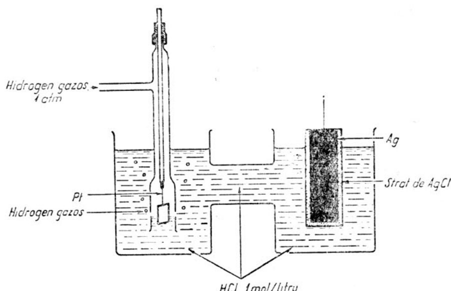
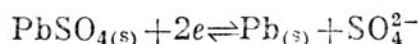


Fig. 10-4. Model de celulă pentru exemplu 10-2, ilustrînd o celulă fără potențial de difuzie lichid.

dente de concentrația de SO_4^{2-} și respectiv de Cl^- din soluție, chiar dacă nici una nu este direct implicată în schimbarea stării de oxidare. Aceste concluzii provin din examinarea semicelulelor. De exemplu, pentru celula din stînga reacția este



$$PbSO_{4(s)} + 2e \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}$$

Aplicînd principiul Le Chatelier, orice schimbare în concentrația SO_4^{2-} va modifica poziția de echilibru.

Reprezentarea schematică a celulei dublează desenul celulei schițate, descriind reacția chimică și indicînd separările fazelor și contactele electrolitice (potențialele de difuzie). În conformitate cu convențiile stabilite, este evident că, dacă celulele spontane sînt derivate din potențialele de reducere ale semicelulelor, semicelula cu potențialul de reducere cu cea mai mare valoare pozitivă devine, în mod automat, electrodul din dreapta.

10.4. ECUAȚIA NERNST

În toate exemplele precedente, concentrațiile (activitățile) au fost exprimate ca fiind în condiții standard sau 1,00 M (unitate de activitate). Majoritatea condițiilor întîlnite în laborator sînt însă diferite față de condițiile standard. Așadar, se poate pune întrebarea: care este efectul concentrației (activității) asupra potențialului de electrod.

Relația cantitativă dintre potențialele de reducere și concentrațiile formelor reduse și oxidate, este dată de ecuația lui Nernst. Pentru reacția generală reversibilă dintr-o semicelulă:



$$aA + bB + \ldots + ne = cC + dD + \ldots \quad (10.16)$$

ecuația Nernst este exprimată sub forma:

$$E_{ox,\,red} = E^{\circ}_{ox,\,red} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b} \quad (10.17)$$

unde:

$E_{ox, red}$ = potențialul de reducere, în V;

$E^{\circ}_{ox, red}$ = potențialul de reducere standard, în V;

R = constanta gazelor și are o valoare de 8,314 jouli K^{-1};
T = temperatura absolută și are o valoare de 298 K (25°C);
n = numărul de electroni care participă în reacția semicelulei;
F = 1 Faraday și are o valoare de 96,487 coulombi/echivalent;
ln = logaritm natural și are valoarea de 2,303 $\log_{10}$;
a = activitatea fiecărei specii implicate în semicelulă, ridicată la puterea corespunzătoare numărului de moli al fiecărei specii participante în semicelulă.

Dacă se înlocuiesc toate valorile și se consideră că activitățile și concentrațiile sînt egale, ecuația Nernst capătă forma următoare:

$$E_{ox, red} = E^{\circ}_{ox, red} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (10.18)$$

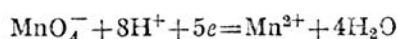
Pentru calcule mai precise trebuie să fie utilizată valoarea 0,05916.

Trebuie să se sublinieze că porțiunea logaritmică a ecuației Nernst este scrisă sub forma de produși/reactanți, în conformitate cu convenția adoptată pentru constantele de echilibru. În mod similar, ea poate fi scrisă și sub forma reactanți/produși, dar necesită schimbarea semnului din fața termenului log.

$$E_{ox, red} = E^{\circ}_{ox, red} + \frac{0,0592}{n} \log \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d} \quad (10.19)$$

Dacă reactantul este un gaz, va fi exprimat printr-o presiune parțială, în atmosfere. Pentru solidele sau lichidele pure, care sînt prezente ca a doua fază, concentrațiile lor rămîn constante (activitățile = 1) și sînt incluse în valoarea lui E°. Deoarece apa joacă rol de solvent, concentrația sa este de asemenea, invariabilă și este inclusă, de asemenea în, valoarea lui E°. Dacă apa nu joacă rol de solvent și apare în semicelulă, trebuie să fie luată în considerare în expresia ecuației Nernst.

Exemplul 10.5. Să se scrie ecuația Nernst pentru semicelulele



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$E_{MnO_4^-, Mn^{2+}} = E^{\circ}_{MnO_4^-, MnO^{2+}} - \frac{0,0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

Potențiale standard aparent (formulare). În mod frecvent, potențialele calculate nu corespund cu cele observate în mod experimental. Această diferență se datorează în principal următoarelor două motive. În primul rînd, în ecuația Nernst se folosesc concentrații, pe cînd în laborator se măsoară activitățile. Întrucît celulele electrochimice tind să fie mai degrabă concentrate decît diluate, interacțiunile dintre ioni, dintre moleculele solventului și între ionii și moleculele solventului pot deveni semnificative. Așadar, aproximația prin care concentrațiile se consideră egale cu activitățile, poate constitui o eroare. În general, această eroare este foarte mică și poate fi trecută cu vederea, exceptîndu-se situațiile cînd se lucrează cu soluții concentrate, cînd se execută studii fundamentale sau care necesită o precizie deosebită.

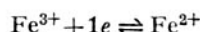
Al doilea factor, care contribuie la diferențele observate între potențialele calculate și cele determinate în mod experimental constă în faptul că

speciile existente în semicelule nu se prezintă în soluție numai ca simpli ioni și molecule, așa cum sînt scrise. Adeseori, ele se prezintă într-o serie de echilibre rivale. De exemplu, în celula din fig. 10.2 ambele concentrații, de Zd^{2+} și Cu^{2+} vor fi afectate de prezența Cl^-, deoarece acest ion este capabil să realizeze complecși cu cei doi cationi. De asemenea, este posibil ca cei doi ioni metalici să existe într-o formă hidrolizată. În celula din fig. 10.4, soluția aflată în contact cu electrodul Ag/AgCl, poate să conțină următoarele specii: Ag^+, AgCl(s), AgCl(aq), $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$ și $AgCl_4^{3-}$. Aceste echilibre au ca efect reducerea concentrației de echilibru a ionului metalic liber, fiind afectat astfel potențialul de electrod. Dacă se cunoaște existența echilibrelor concurente și dacă se cunosc constantele de echilibru corespunzătoare, se poate lua în considerare și efectul acestor echilibre concurente. Deoarece adeseori aceste date lipsesc, corecțiile nu pot fi, întotdeauna, făcute.

Pentru a depăși aceste probleme se poate defini un tip secundar de potențial de reducere. Acest potențial, numit potențial de reducere formular, diferă de potențialul de reducere standard prin aceea că, oxidantul și reducătorul sînt dați în unități de concentrație formulare, într-o soluție electrolitică specifică. Valorile numerice și semnul sînt raportate tot la ENH. În anexa IV sînt prezentate potențialele formulare pentru cîteva sisteme diferite. Trebuie evidențiat faptul că, un potențial formular pentru un set de condiții experimentale specifice este aplicabil numai acelui sistem specific și nu poate fi aplicat în cazul unui set de condiții experimentale diferite.

Dacă în locul unui potențial de reducere standard se utilizează un potențial de reducere formular, simbolul $E^\circ_{ox,\ red}$ devine $E^f_{ox,\ red}$, iar concentrațiile sînt exprimate în unități formulare.

Exemplul 10.6. Să se calculeze potențialul la o sîrmă de platină dintr-o semicelulă ce conține Fe(III) $1{,}00 \times 10^{-4}$ *F* și Fe(II) $1{,}00 \times 10^{-2}$ *F* în HCl 1 *F*



$$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$E = E^f_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = +0{,}700\ V - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[0{,}01]}{[0{,}0001]}$$

$$E = +0{,}700 - 0{,}118\ V = +0{,}582\ V.$$

Exemplul 10.7. Să se calculeze potențialul la o sîrmă de platină dintr-o semicelulă care conține Ce(IV) $1{,}00 \times 10^{-2}$ *F* și Ce(III) $1{,}00 \times 10^{-3}$ *F* în HCl 1 *F*



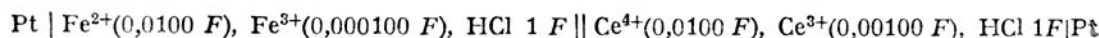
$$Ce^{4+} + 1\ e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

$$E = E_{Ce^{4+},\ Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E = 1{,}28\ V - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[0{,}001]}{[0{,}01]}$$

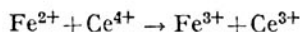
$$E = +1{,}28 - (-0{,}0592) V) = 1{,}339\ V$$

Exemplul 10.8. Să se calculeze potențialul celulei realizată prin combinarea semicelulelor din exemplele 10.6 și 10.7, în următorul mod:



$$Pt \mid Fe^{2+}(0{,}0100\ F),\ Fe^{3+}(0{,}000100\ F),\ HCl\ 1\ F \parallel Ce^{4+}(0{,}0100\ F),\ Ce^{3+}(0{,}00100\ F),\ HCl\ 1F \mid Pt$$

Reacția chimică, pentru această celulă, este:



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

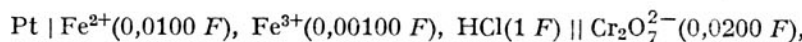
$$E_{celulă} = E_{Ce^{4+},\ Ce^{3+}} - E_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}}$$

$$E_{celulă}=E^{f}_{Ce^{4+},\ Ce^{3+}}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}-\left[E^{f}_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right]$$

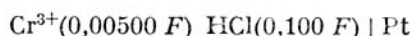
$$E_{celulă}=1{,}28V-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[0{,}00100]}{[0{,}0100]}-0{,}700V+\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[0{,}0100]}{[0{,}000100]}$$

$$E_{celulă}=1{,}28\ V-(-0{,}0592\ V)-0{,}700\ V+0{,}118\ V=0{,}757\ V$$

Exemplul 10.9. Să se scrie reacţia chimică şi să se calculeze potenţialul pentru următoarea celulă

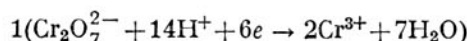


$Pt \mid Fe^{2+}(0{,}0100\ F),\ Fe^{3+}(0{,}00100\ F),\ HCl(1\ F) \parallel Cr_2O_7^{2-}(0{,}0200\ F),$

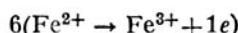


$Cr^{3+}(0{,}00500\ F)\ HCl(0{,}100\ F) \mid Pt$

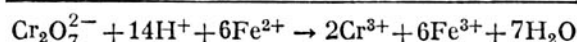
Reacţia este:



$$1(Cr_2O_7^{2-}+14H^{+}+6e \rightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O)$$



$$6(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+1e)$$



$$Cr_2O_7^{2-}+14H^{+}+6Fe^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

Potenţialul celulei este:

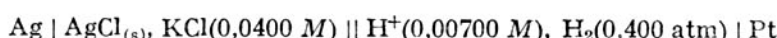
$$E_{celulă}=E_{Cr_2O_7^{2-},\ Cr^{3+}}-E_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}}$$

$$E_{celulă}=E^{f}_{Cr_2O_7^{2-}}+\frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^{+}]^{14}}-\left[E^{f}_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right]$$

$$E_{celulă}=0{,}93\ V+\frac{0{,}0592}{6}\log\frac{[0{,}00500]^2}{[0{,}0200][0{,}100]^{14}}-0{,}700\ V+\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[0{,}0100]}{[0{,}00100]}$$

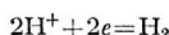
$$E_{celulă}=0{,}93\ V-0{,}109\ V-0{,}700\ V+0{,}0592\ V=0{,}180\ V$$

Exemplul 10.10. Să se scrie reacţia chimică şi să se calculeze potenţialul pentru următoarea celulă:

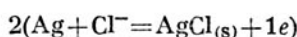


$Ag \mid AgCl_{(s)},\ KCl(0{,}0400\ M) \parallel H^{+}(0{,}00700\ M),\ H_2(0{,}400\ atm) \mid Pt$

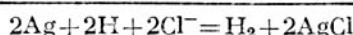
Reacţia este:



$$2H^{+}+2e=H_2$$



$$2(Ag+Cl^{-}=AgCl_{(s)}+1e)$$



$$2Ag+2H+2Cl^{-}=H_2+2AgCl$$

Potenţialul celulei este:

$$E_{celulă}=E_{H^{+},\ H_2}-E_{AgCl,\ Ag}$$

$$E_{celulă}=E^{\circ}_{H^{+},\ H_2}-\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{P_{H_2}}{[H^{+}]^2}-\left[E^{\circ}_{AgCl,\ Ag}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Cl^{-}]}{1}\right]$$

$$E_{celulă}=0\ V-\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{[0{,}400]}{[7{,}00\times10^{-3}]^2}-0{,}222\ V+\frac{0{,}0592}{1}\log 4{,}00\times10^{-2}$$

$$E_{celulă}=0\ V-0{,}116\ V-0{,}222\ V-0{,}0828\ V=-0{,}421\ V$$

Întrucît potenţialul celulei este negativ, reacţia chimică nu este spontană. Pentru a iniţia această reacţie, trebuie să se aplice celulei un potenţial de peste 0,421 V.

10.5. CONSTANTA DE ECHILIBRU

Pentru o reacţie redox, constanta de echilibru va arăta cît de completă este reacţia la echilibru.

În consecință, această informație este foarte valoroasă pentru a judeca dacă o anumită reacție redox poate fi folosită pentru analiza cantitativă.

În capitolul șase s-a arătat cum constanta de echilibru este legată de ΔG°, energia liberă standard, prin ecuația:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ (vezi ecuația (6.31)} \qquad (10.20)$$

Combinînd ecuațiile (10.15) și (10.19) rezultă:

$$-nFE^\circ = -RT \ln K$$

și

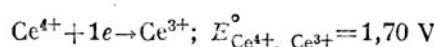
$$\ln K = \frac{n FE^\circ_{celulă}}{RT} \qquad (10.21)$$

Înlocuind valorile pentru F, R, T și transformînd în forma log, rezultă:

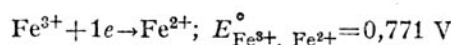
$$\log K = \frac{nE^\circ_{celulă}}{0{,}0592} \qquad (10.22)$$

Exemplul 10.11. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția dintre Fe(II) și Ce(IV).

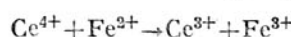
Cele două semicelule, potențialele de reducere standard, reacția finală și expresiile constantelor de echilibru sînt următoarele:



$$Ce^{4+} + 1e \rightarrow Ce^{3+};\ E^\circ_{Ce^{4+},\ Ce^{3+}} = 1{,}70 \text{ V}$$



$$Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+};\ E^\circ_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}} = 0{,}771 \text{ V}$$



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

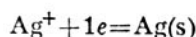
$$K = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}$$

$$\log K = \frac{(E^\circ_{dreapta\ (red)} - E^\circ_{stinga\ (red)}*)}{0{,}0592}$$

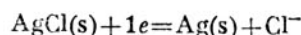
$$\log K = \frac{(1)(1{,}70 - 0{,}771)}{0{,}0592} = 15{,}69$$

$$K = 10^{15{,}69} = 4{,}90 \times 10^{15}$$

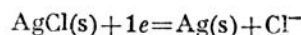
Exemplul 10.12. Să se calculeze produsul de solubilitate al AgCl, avînd următoarele date:



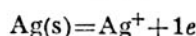
$$Ag^+ + 1e = Ag(s) \qquad E^\circ_{Ag^+,\ Ag} = +0{,}799 \text{ V}$$



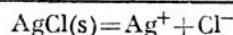
$$AgCl(s) + 1e = Ag(s) + Cl^- \qquad E^\circ_{AgCl,\ Ag} = 0{,}222 \text{ V}$$



$$AgCl(s) + 1e = Ag(s) + Cl^-$$



$$Ag(s) = Ag^+ + 1e$$



$$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$$

$$\log K_{ps} = \frac{1[0{,}222 - (+0{,}799)]}{-0{,}0592}$$

$$K_{ps} = 1{,}82 \times 10^{-10}$$

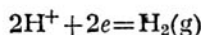
---

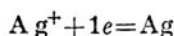
* Expresia poate fi scrisă și sub forma: $\log K = (E^\circ_{dreapta\ (red)} + E^\circ_{stinga\ (ox)}/00{,}592$

Exemplul 10.13. O soluție de NaI $2{,}00\times10^{-2}$ F saturată cu AgI face parte din următoarea celulă, după ce se atinge echilibrul:


Ag|AgI(s), NaI(0,0200 M)||H^+(1 M), H_2(1 atm)|Pt

Să se calculeze K_{ps} pentru AgI, dacă potențialul celulei este de 0,0480 V. Reacțiile semicelulei sînt:


$2H^+ + 2e = H_2(g)$

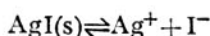

$Ag^+ + 1e = Ag$

$$E_{\text{celulă}} = E_{H^+,\,H_2} - E_{Ag^+,\,Ag}$$

$$E_{\text{celulă}} = E^\circ_{H^+,\,H_2} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} - \left[E^\circ_{Ag^+,\,Ag} - \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}\right]$$

$$0{,}0480\ \text{V} = 0{,}00\ \text{V} - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{1}{[1]^2} - 0{,}799\ \text{V} + \frac{0{,}0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

$[Ag^+] = 4{,}16\times10^{-15}$


$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$

$[I^-] = 4{,}16\times10^{-15}\ M + 2{,}00\times10^{-2}\ M \cong 2{,}00\times10^{-2}\ M$

$K_{ps} = [Ag^+][I^-]$

$K_{ps} = [4{,}16\times10^{-15}][2{,}00\times10^{-2}] = 8{,}32\times10^{-17}$

10.6. MĂSURAREA POTENȚIALULUI

Dacă se folosește un voltmetru cu măsurare directă, așa cum se arată în fig. 10.2, pentru a-l face operabil este necesar ca prin el să treacă un curent foarte mic. Deoarece curentul este „scos“ din celulă, va avea loc o variație a concentrațiilor speciilor ce intră în reacție, fapt care conduce la o schimbare a tensiunii celulei. Datorită rezistenței interne din celulă, apare în plus și o cădere ohmică de potențial care se opune potențialului cauzat de cei doi electrozi. Așadar, pentru a efectua o măsurare corectă a potențialului celulei este necesar ca măsurarea să poată fi făcută cu o trecere de curent insignifiantă. Instrumentul utilizat pentru o măsurare precisă a potențialelor este potențiometrul.

În figura 10.5 este prezentată o schemă a unui potențiometru simplu. Instrumentul poate fi împărțit în două părți: un divizor de tensiune și porțiunea celulei galvanice, care este înconjurată cu linii punctate.

Divizorul de tensiune este un dispozitiv care furnizează o tensiune variabilă continuu de la zero (punctul C este în poziția A) pînă la tensiunea totală a bateriei (punctul C este în poziția B). Părțile componente principale constau dintr-o baterie conectată la rezistența AB prin intermediul unui contact C, tip reostat. Măsurarea tensiunii se efectuează cu ajutorul unui voltmetru legat de punctul A și de contactul C. Considerînd că trece un curent de intensitate I și utilizînd legea lui Ohm se poate arăta că:

$$E_{AC} = E_{AB}\frac{R_{AC}}{R_{AB}} \tag{10.23}$$

Din relația (10.23) rezultă că se obține o tensiune variabilă. Celula galvanică este conectată la AC astfel încît tensiunea ei de ieșire să se opună

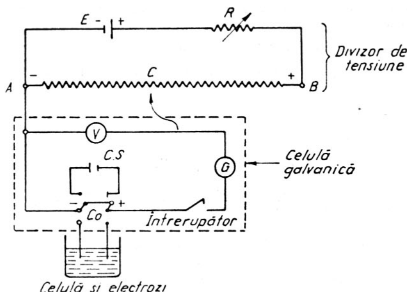


Fig. 10-5. Potenţiometru simplu:
E — sursa de tensiune; *R* — rezistenţa variabilă; *C* — reostat cu cursor; *V* — voltmetru; *G* — galvanometru; *Co* — comutator; *C.S.* — celulă standard.

tensiunii bateriei de lucru, care trebuie să aibă un potenţial egal sau mai mare decît cel ce este măsurat. De asemenea, în paralel cu celula, se conectează un galvanometru, pentru măsurarea curentului şi un întrerupător.

Dacă divizorul de tensiune este reglat într-o poziţie corespunzătoare unei tensiuni E_{AC} şi dacă întrerupătorul este închis există trei posibilităţi. Primele două cazuri sînt cînd E_{AC} poate să fie mai mare decît $E_{celulă}$ sau mai mică decît $E_{celulă}$. În primul caz, electronii circulă de la dreapta la stînga, iar în cel de al doilea caz, în sens opus. În cel de-al treilea caz, E_{AC} este egală cu $E_{celulă}$ şi, în această situaţie, nu trece nici un curent prin galvanometru şi prin celula galvanică.

În practică, se închide întrerupătorul şi se mişcă contactul C pînă cînd galvanometrul nu mai indică vreo trecere de curent. În acest caz, tensiunea $E_{celulă}$ este citită pe voltmetru (cu condiţia ca rezistenţa tip reostat să fie etalonată). Trebuie să se sublinieze că, în această situaţie de balans, curentul necesar voltmetrului este furnizat de baterie şi nu de celula galvanică (din celula galvanică se scoate numai o cantitate infimă de curent). Pentru ca potenţiometrul să funcţioneze în mod satisfăcător, electrodul pozitiv şi electrodul negativ al celulei trebuie să fie ataşaţi vis-a-vis de braţul pozitiv, respectiv negativ, al potenţiometrului, aşa cum se arată în fig. 106.

Potenţiometrul este standardizat cu ajutorul unei celule Weston care produce o forţă electromotoare precisă şi reproductibilă.

Această celulă, arătată în fig. 10.6, este o celulă galvanică tipică, reprezentată prin:

$$Cd(Hg)|CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O_{(s)},\ Hg_2SO_{4(s)}|Hg$$

în care reacţiile chimice sînt:

$$Cd_{(s)} + SO_4^{2-} \rightarrow CdSO_{4(s)} + 2e$$

$$Hg_2SO_{4(s)} + 2e \rightarrow 2Hg_{(l)} + SO_4^{2-}$$

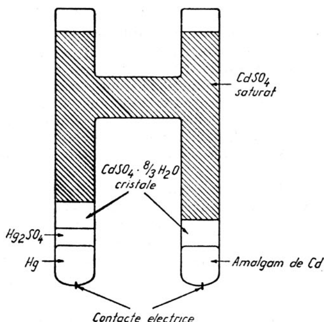


Fig. 10-6. Celulă tip Weston standard saturată.

La 25°C, potenţialul celulei este de 1,0183 V.

În fig. 10.5, celula Weston este inclusă în potenţiometru, ca celulă standard (C.S.). Aşadar, pentru a calibra reostatul astfel ca citirea să se facă direct în volţi, potenţiometrul este mai întîi conectat la celula standard. Se ajustează rezistenţa R pînă cînd se obţine o tensiune de 1,0183 V. Se include apoi în circuit celula de măsurat, se procedează aşa cum s-a arătat anterior şi se determină tensiunea celulei.

Potenţialul celulei Weston depinde de temperatură şi se schimbă cu circa 0,04 mV pentru fiecare creştere de temperatură cu 1°C. Acest efect se datorează, în cea mai mare măsură, solubilităţii $CdSO_4$ şi Hg_2SO_4. Celula Weston este de asemenea foarte sensibilă la trecerea curentului electric. Aşadar, celula trebuie pusă în circuit numai pentru perioade foarte scurte de timp. Dacă curentul electric trece pentru o perioadă mai mare de timp, în celulă vor avea loc schimbări în concentraţii, fapt ce conduce la schimbarea potenţialului său.

10.7. ELECTROZI DE REFERINŢĂ ŞI ELECTROZI INDICATORI

Pentru a măsura potenţialul celulei Zn-Cu din fig. 10.2, se poate folosi un potenţiometru. Dacă se schimbă, fie concentraţia de Zn^{2+}, fie concentraţia de Cu^{2+} sau ambele, se măsoară un nou potenţial al celulei, deoarece:

$$E_{\text{celulă}} = 0{,}337\ \text{V} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]} - \left[0{,}763\ \text{V} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}\right]$$

Cunoscînd potenţialul celulei nu este posibil să se determine concentraţia celor doi ioni, întrucît acelaşi potenţial poate apare ca urmare a unui număr infinit de combinaţii de concentraţii. Dacă se cunoaşte concentraţia unuia dintre ioni, se poate determina şi concentraţia celuilalt.

În general, chimistul analist este interesat să măsoare potențialul unei semicelule sau schimbările de potențial din acea semicelulă.

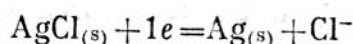
Deoarece tensiunea se poate măsura numai pentru o celulă completă, potențialul unei semicelule poate fi măsurat numai în cazul în care cealaltă își menține o tensiune fixă, reproductibilă și nu se schimbă în funcție de compoziția soluției. Acest tip de electrod este denumit *electrod de referință.* Electrodul normal de hidrogen este un electrod de referință și el a fost folosit mai înainte, în acest capitol, pentru a evalua potențialele de reducere standard pentru Cu^{2+}/Cu și Zn^{2+}/Zn. Totuși, acesta este greu de folosit în aplicații de rutină.

Al doilea electrod aflat în combinație cu electrodul de referință este denumit *electrod indicator* și răspunsul său trebuie să fie dependent de schimbările produse în concentrațiile speciilor ce prezintă interes. Această modificare trebuie să fie reversibilă și să se supună ecuației lui Nernst.

În general, în etapa de determinare a potențialului și în absența reacțiilor de interferență colaterale, electrodul indicator trebuie să colecteze electroni.

Electrozi indicatori. Există cîteva feluri diferite de electrozi indicatori. Unele metale cum sînt argintul, plumbul, cadmiul și mercurul au proprietatea de a participa într-un schimb de electroni reversibil și pot servi drept electrozi indicatori pentru ionii lor. Dintre acestea, cel mai bun este probabil mercurul (v. cap. 29). În general, în cazul aplicațiilor obișnuite, majoritatea celorlalte metale, cu excepția metalelor nobile, nu pot fi folosite în mod satisfăcător ca electrozi indicatori, datorită straturilor de oxizi de pe suprafață, precum și altor proprietăți de suprafață care împiedică schimbul de electroni. Din punct de vedere chimic, metalele nobile sînt inerte și pot fi folosite ca electrozi colectori pentru reacțiile semicelulei care implică specii cu sarcini electrice sau gaze. Dintre metalele nobile, cel mai des utilizate sînt platina și aurul. În mod obișnuit, toți electrozii metalici sînt folosiți sub formă de sîrme, benzi sau rondele cuprinse în material plastic sau sticlă (fig. 10.7).

Unele metale pot servi drept electrozi indicatori pentru anionii care formează precipitate greu solubile, cu cationul metalului. Un exemplu tipic este utilizarea unui electrod de argint pentru indicarea ionului de clor. Imediat ce soluția este saturată cu AgCl greu solubil, sîrma de argint se va acoperi cu AgCl și va da un răspuns în funcție de concentrația de Cl^-, prin intermediul următoarei semireacții:



$$AgCl_{(s)} + 1e = Ag_{(s)} + Cl^-$$

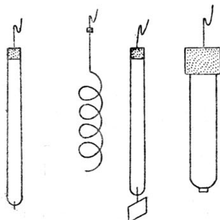


Fig. 10-7. Tipuri de electrozi indicatori.

Există și alți electrozi indicatori, în afară de cei metalici. Unii dintre aceștia sînt atît de des folosiți în potențiometria modernă, încît sînt tratați în mod separat de capitolul 13, sub denumirea de electrozi ion-selectivi.

Electrozi de referință — Electrodul de calomel saturat. Unii electrozi sînt folosiți ca electrozi de referință. Dintre aceștia, cel mai utilizat este electrodul de calomel. În

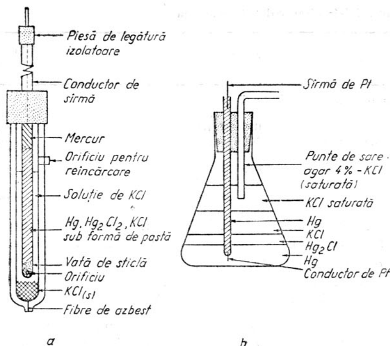
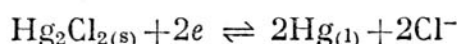


Fig. 10-8. Electrozi de referință de calomel saturat: (*a*) din comerț; (*b*) realizat în laborator.

figura 10.8 se prezintă două tipuri. Unul aflat în comerț și altul realizat în laborator.

Pentru acest electrod, reacțiile semicelulei sînt:



$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$$

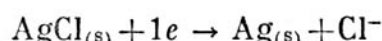
iar potențialul său este dat de expresia:

$$E = E^{\circ}_{Hg_2Cl_2,\ Hg} - \frac{0{,}059}{2} \log [Cl^-]^2$$

în care concentrația ionului de clor este exprimată, de preferință în unități molare (nu sub formă de activitate). Dacă soluția este saturată cu KCl, electrodul poartă denumirea de electrod de calomel saturat (ECS). Deoarece potențialul electrodului este determinat de concentrația ionului de clor el poate fi utilizat și la alte concentrații de KCl (vezi tabelul 10.1). Indiferent de concentrația de KCl utilizată, soluția este întotdeauna saturată cu Hg_2Cl_2. Electrodul de calomel saturat se prepară foarte ușor și este cel mai des utilizat.

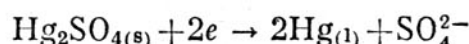
Totuși, datorită faptului că se află în stare saturată, odată cu schimbarea temperaturii, acesta va suferi o modificare de potențial mai mare în comparație cu alți electrozi de referință de tipul KCl-calomel.

Alți electrozi de referință. Alți doi electrozi utilizați ca electrozi de referință sînt electrozii argint-clorură de argint și mercur-sulfat mercuros. Reacțiile semicelulelor, pentru acești doi electrozi sînt:



$$AgCl_{(s)} + 1e \rightarrow Ag_{(s)} + Cl^-$$

și respectiv:



$$Hg_2SO_{4(s)} + 2e \rightarrow 2Hg_{(l)} + SO_4^{2-}$$

Tabelul 10.1. **Potențialele electrozilor de referință**

Electrodul	Condiții	Potențialul față de ENH la 25°C (volți)
Mercur — clorură mercuroasă	KCl (sat.)	+0,2412
	1,0 *M* KCl	+0,2801
	0,10 *M* KCl	+0,3337
Argint — clorură de argint	KCl (sat.)	+0,199
	1,0 *M* KCl	+0,237
	0,10 *M* KCl	+0,290
Mercur — sulfat mercuros	K_2SO_4 (sat.)	+0,64
	0,05 *M* H_2SO_4	+0,68

Dacă se scriu expresiile Nernst, iese imediat în evidență faptul că acești electrozi sînt similari cu ECS, deoarece potențialele lor sînt determinate de concentrațiile de Cl^- și, respectiv, SO_4^{2-}. Ambii electrozi sînt utilizați în stare saturată. Potențialele lor sînt prezentate în tabelul 10.1. În figura 10.9 se prezintă o schemă tipică pentru electrodul Ag/AgCl.

Criterii de alegere pentru electrozii de referință. Pentru a fi folosiți drept electrozi de referință, aceștia trebuie să îndeplinească anumite criterii. Cele mai importante sînt:

1. Electrodul trebuie să fie ușor de preparat, din materiale ușor accesibile.
2. Trebuie să se obțină rapid un potențial precis și reproductibil.
3. Potențialul electrodului trebuie să rămînă constant de-a lungul unei lungi perioade de timp.
4. Electrodul nu trebuie să prezinte fenomenul de histerezis termal.
5. Modificarea tensiunii electrodului pentru schimbarea temperaturii cu un grad, trebuie să fie cunoscută și reproductibilă. În cadrul unor operațiuni experimentale, electrodul trebuie să fie încălzits au răcit. Dacă electrodul este readus la temperatura inițială, trebuie să se obțină de asemenea și potențialul inițial.
6. Electrodul trebuie să fie capabil să suporte, pentru scurte perioade de timp, trecerea unor mici cantități de curent, fără ca să își schimbe potențialul. Dacă se îndeplinește acest criteriu se spune că electrodul are o polarizabilitate scăzută.

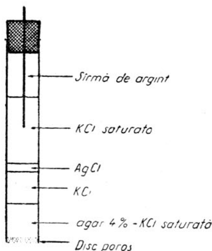


Fig. 10-9. Electrod de referință argint-clorură de argint.

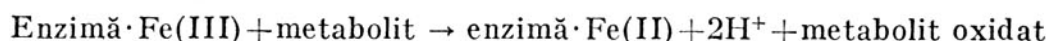
În cazul multor aplicații electrochimice, nu pot fi folosiți electrozii de referință comercializați și atunci aceștia trebuie să fie preparați în laborator. De aceea, trebuie să se țină seama, cu multă atenție, de criteriile menționate mai înainte.

10.8. SISTEME BIOLOGICE

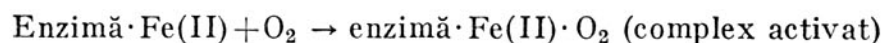
Pentru înțelegerea multor procese biologice, principiile de oxidare-reducere au o importanță de prim ordin. De exemplu, oxidarea biologică poate fi considerată ca o înlăturare a hidrogenului sau ca o pierdere de electroni.

Se pare că principala diferență între sistemele biologice și tipurile descrise în acest capitol constau în aceea că, pentru primele, enzimele joacă rolul de catalizatori. Așadar, studiile biologice redox trebuie să includă și studiul proprietăților enzimelor.

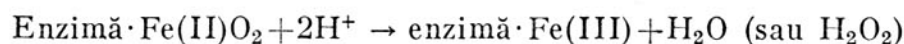
Pentru a ilustra fenomenul de oxidare-reducere biologică, se dau două exemple. Pentru oxidarea catalitică a produselor alimentare este răspunzătoare o enzimă care conține fier legat organic. Aceasta are un efect asemănător cu acțiunea catalitică a ionilor metalici în cazul oxidării compușilor organici. Mecanismul ce ilustrează această acțiune este:



$$\text{Enzimă}\cdot Fe(III) + \text{metabolit} \rightarrow \text{enzimă}\cdot Fe(II) + 2H^+ + \text{metabolit oxidat}$$



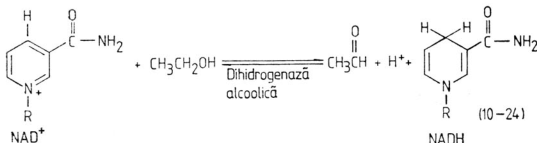
$$\text{Enzimă}\cdot Fe(II) + O_2 \rightarrow \text{enzimă}\cdot Fe(II)\cdot O_2 \text{ (complex activat)}$$



$$\text{Enzimă}\cdot Fe(II)O_2 + 2H^+ \rightarrow \text{enzimă}\cdot Fe(III) + H_2O \text{ (sau } H_2O_2)$$

Datorită reacției cu oxigenul molecular, enzima Fe(II) este reoxidată la enzima Fe(III) și aceasta din urmă devine disponibilă din nou pentru oxidarea altei cantități de metabolit. În cadrul acestui mecanism, transferul de electroni are loc atunci cînd atomul de hidrogen este transformat în ion de hidrogen și ionul metalic este redus la o stare de oxidare mai scăzută. Enzima și oxigenul molecular sînt cei care primesc electroni, în timp ce metabolitul și enzima redusă cedează electroni.

Metabolizarea etanolului în ficat implică reacții de oxidare-reducere prin care alcoolul este oxidat în aldehidă acetică. Această transformare este ilustrată în reacția (10.24):



unde NAD^+ și NaDH sînt nicotinamida-adenina dinucleotidă și respectiv, forma ei redusă. În această reacție nu se arată modul în care enzima participă la schimbul de electroni. Reacțiile biologice nu se opresc în acest punct. Aldehida acetică este oxidată în acid acetic, în prezența altei enzime cu rol de catalizator. De asemenea, NAD^+ este refăcută prin intermediul unor etape complexe care implică enzime catalizatoare, rezultatul final fiind oxidarea NADH în NAD^+, oxigenul fiind redus la apă.

Semireacțiile care prezintă importanță din punct de vedere biologic, pot fi tabelate în funcție de potențialele lor de reducere. În tabelul 10.2 se prezintă o listă prescurtată a proceselor de reducere. Datorită acestor date, este posibil să se prevadă dacă reacțiile sînt spontane, să se calculeze constantele de echilibru, să se calculeze potențialele funcție de concentrație și de *p*H (ecuația Nernst) și să se determine potențialele celulelor. Această parte foarte importantă a biochimiei nu este posibil să fie trecută în revistă într-un spațiu atît de scurt. Totuși, pe baza acestor scurte comentarii trebuie să iasă în evidență faptul că, pentru înțelegerea unor aspecte ale reacțiilor biologice, sînt necesare principiile fundamentale ale oxidării și reducerii.

Tabelul 10.2. **Potențialele de reducere standard pentru unele sisteme biologice**[a)]

Sistemul	$E°$ (pH=0 la 30°C) (volți)	E (pH=7,0 la 30°C) (volți)
$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e \rightarrow H_2O$	+1,229	+0,816
$Fe^{3+}+e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771	+0,771
$Br_2+2e \rightarrow 2Br^-$	+0,652	+0,652
$I_2+2e \rightarrow 2I^-$	+0,536	+0,536
Citocrom-*a* $Fe^{3+}+e \rightarrow$ citocrom-*a* Fe^{2+}	+0,290	+0,290
Citocrom-*c* $Fe^{3+}+e \rightarrow$ citocrom-*c* Fe^{2+}		+0,250
2, 6-Diclorofenolindofenol$+2H^++2e \rightarrow$ 2, 6-diclorofenolindofenol redus	—	— +0,22
Dehidroascorbat$+2H^++2e \rightarrow$ ascorbat	+0,390	+0,060
Fumarat$+2H^++2e \rightarrow$ succinat	+0,433	+0,031
Albastru de metilen$^+ +2e+2H^+ \rightarrow$ leuco albastru de metilen H^+	+0,532	+0,011
FAD$+2H^++2e \rightarrow$ FAD 2H	—	−0,06
Oxalacetat$+2H^++2e \rightarrow$ malat	+0,330	−0,102
Piruvat$+2H^++2e \rightarrow$ lactat	+0,224	−0,190
(Cist-S)$_2+2H^++2e \rightarrow$ 2 cisteină SH	—	−0,22
(Glutation-S)$_2+2e+2H^+ \rightarrow$ 2 glutation SH	—	−0,23
Safranină-T$+2e \rightarrow$ leucosafranină-T	−0,235	−0,289
Acetoacetat$+2H^++2e \rightarrow$ L-β-hidroxibutirat	—	−0,293
$(C_6H_5S)_2+2H^++2e \rightarrow 2C_6H_5SH$	—	−0,30
$DPN^++2H^++2e \rightarrow DPNH(H^+)$	−0,107	−0,320
Xantină$+2H^++2e \rightarrow$ hipoxantină$+H_2O$	—	−0,371
$H^++e \rightarrow -H_2$	+0,000	−0,420
Gluconat$+2H^++2e \rightarrow$ glucoză$+H_2O$	—	−0,45

[a)] Pentru aceste sisteme biologice, în mod uzual, condițiile standard sînt definite printr-un pH=7.

10.9. ÎNTREBĂRI

1. Să se definească termenii de oxidare, reducere, agent oxidant, agent reducător, electroliză, celulă galvanică și semicelulă.
2. Să se compare potențialele de reducere standard cu potențialele de reducere formulare.
3. Care sînt parametrii ce definesc potențialul de reducere standard?
4. Să se enumere, în ordinea crescătoare a puterii de oxidare: Zn^{2+}, $Ce^{4+}(HClO_4)$, $Cr_2O_7^{2-}$, Ag^+, I_2, H^+ și Pb^{2+}.
5. Să se enumere, în ordinea crescătoare a puterii de reducere: Cd, Ag, Cr^{2+}, H_2, K, Br^-, Mr^{2+}, Sn^{2+} și I^-.
6. De ce nu este posibil să se măsoare potențialul absolut?
7. Care este semnificația semnului pentru un potențial al celulei calculat?
8. Care este semnificația unei tensiuni egală cu zero, pentru o reacție de celulă?
9. Care este semnificația adoptării unui set de convenții pentru scrierea celulelor, pentru reacțiile lor și pentru calculul potențialelor lor?
10. Care este semnificația ecuației Nernst?
11. Să se scrie expresia Nernst pentru următoarele semicelule:
    a. $Sn^{4+}+2e=Sn^{2+}$
    b. $AgBr(s)+1e=Ag(s)+Br^-$
    c. $Cl_{2(g)}+2e=2Cl^-$
    d. $AsO_4^{3-}+2H^++2e=AsO_3^{3-}+H_2O$
    e. $DPN^++2H^++2e=DPNH(H^+)$
    f. Gluconat$+2H^++2e=$glucoză$+H_2O$
12. Să se explice de ce potențialul semicelulei $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, este influențat de aciditate.
13. În ce mod este influențată puterea de oxidare a I_2 de către aciditate?

14. În ce mod este influențată puterea de reducere a As_2O_3, de către aciditate?

15. Ce efect are bazicitatea asupra puterii de reducere a Na_3AsO_3?

16. În ce mod este influențat potențialul de reducere standard de o creștere de temperatură?

17. Ce este o punte de sare și în ce scop este folosită?

18. Ce se întîmplă cu potențialul de reducere pentru semicelula $Ag^+(1\ M)|Ag$, dacă i se adaugă NaI?

19. Utilizînd semicelulele din exemplul 10.9 să se arate că:

$$\log K = \frac{n(E^f_{Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}} - E^f_{Fe^{3+}, Fe^{2+}})}{0.059} = \frac{6\,(0,93-0,700)}{0,059}$$

20. Să se comenteze următoarea afirmație: Reacția dintre $S_2O_7^{2-}$ și $H_2C_2O_4$ este o reacție analitică care poate fi folosită la determinarea $H_2C_2O_4$ prin titrare, deoarece constanta de echilibru este foarte mare.

21. Descrieți modul în care lucrează un potențiometru simplu.

22. Ce este o celulă Weston?

23. Să se facă diferența între un electrod de referință și un electrod indicator.

24. Să se explice de ce sîrma de Fe nu este un indicator adecvat pentru detectarea semicelulei Fe^{3+}/Fe^{2+}.

10.10. PROBLEME

1. Să se scrie reacțiile proporționale și să se calculeze potențialul pentru următoarele semicelule aflate în condiții standard:

a*. $Zn|Zn^{2+}||Ni^{2+}|Ni$

b. Pt, $H_2|H^+||Br_2, Br^-|Ag$

c. $Pt|Sn^{2+}, Sn^{4+}||Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+|Pt$

d. $Pt|I^-, I_2||MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+|Pt$

e*. $Pt|Br^-, Br_2||Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$

f. $Pt|S_2O_3^2, S_4O_6^{2-}||I_2, I^-|Pt$

2. Să se calculeze potențialele de reducere produse pe o sîrmă de Pt, pentru fiecare din următoarele semicelule. Se presupune că volumele sînt aditive.

a*. Se amestecă 25,0 ml de Fe^{2+} 0,0100 *F* și 40,0 ml de Fe^{3+} 0,100 *F*.

b. Se amestecă la *p*H constant=2,0 următoarele: 30,0 ml de $Cr_2O_7^{2-}$ 0,0400 *F* și 10,0 ml de Cr^{3+} 0,0100 *F*.

c*. Printr-o soluție cu *p*H=5,45 se trece H_2 la 1,8 atm.

d. Se amestecă 30 ml de Ti^{3+} 0,100 *F* în H_2SO_4 4 F și 60,0 ml de Ti^{4+} 0,0750 *F* în H_2SO_4 4 *F*.

e*. Se amestecă 30,0 ml de Ce^{4+} 0,0100 *F* în H_2SO_4 1 *F* și 65,0 ml de Cl^{3+} 0,00100 *F* în H_2SO_4 1 *F*.

3. Să se calculeze potențialul de reducere al semicelulei produs pe o sîrmă de Ag scufundată în fiecare din următoarele:

a. $AgNO_3$ 0,00600 *F*

b.* NaI 0,0300 *F* care este saturat cu AgI.

c. Na_2SO_4 0,0015 *F* care este saturat cu Ag_2SO_4.

4. Să se scrie reacțiile proporționale, să se calculeze potențialul celulei, să se calculeze constanta de echilibru și să se preconizeze dacă reacțiile sînt spontane sau nu, pentru fiecare din următoarele cazuri:

a*. $Pb°|Pb^{2+}(0,01\ M)||I_2(1\ M),\ I^-(0,001\ M)|Pt$

b. $Pt|H_2$ (0,5 atm) H^+ (0,01 *M*)$||Hg_2SO_{4(s)}|Hg_{(l)}SO_4^{2-}(10^{-4}\ M)Pt$

c*. $Pt|Tl^+$ (0,1 *M*), Tl^{3+} (0,001 *M*)$||MnO_4^-$(0,001 *M*), Mn^{2+} (0,1 *M*), H^+ (*p*H=2)|Pt

d. $Ag°|Ag^+$ (0,1 *M*)$||Sn^{4+}$ (0,1 *M*), Sn^{2+} (0,001 *M*), Pt

e. $Pt|Fe^{2+}$ (0,1 *M*), Fe^{3+} (0,01 *M*), HCl 5,0 *F*$||Ce^{4+}$ (0,01 *M*), Ce^{3+} (0,1 *M*), HCl 1 *F*|Pt

f. $Pt|Ti^{3+}$ (0,01 *M*), Ti^{4+} (0,1 *M*), H_3PO_4 5 *F*$||Ti^{4+}$ (0,01 *M*), Ti^{3+} (0,0001 *F*), H_2SO_4 4*F*|Pt.

5. Cîte grame de $FeCl_3$ trebuie să fie adăugate în 400 ml de Fe^{2+} 0,0400 *F*, care este și 10 *F* în HCl, astfel încît potențialul de reducere pe o sîrmă de Pt scufundată în soluție să fie de +0,450 V?

6. Cîte grame de $CrCl_3$ per litru, trebuie să fie adăugate într-o semicelulă care conține $K_2Cr_2O_7$ 0,1 *F* și HCl 1 *F*, astfel ca potențialul ei să fie 1,049 V?

7*. Să se calculeze constantele de echilibru pentru celulele din problema nr. 1.

8. Să se calculeze potențialul celulei



$$Pt|H_2\ (1\ atm),\ H^+\ (0{,}100\ M)||Ag^+\ (0{,}100\ M)Ag$$

după fiecare din următoarele schimbări. Se presupune că volumul fiecărei semicelule este de 1 litru.

a. În celula din stînga se adaugă 0,100 mol NaOH.
b*. În celula din dreapta se adaugă 0,100 moli NaCl.
c. În celula din dreapta se adaugă 1 g de pulbere de Ag.
d. Presiunea H_2 gazos se reduce la 0,1 atm.
e. În celula din dreapta se adaugă 0,100 mol $AgNO_3$.
f. În celula din stînga se adaugă 500 ml H_2O.

9*. Plecînd de la următoarele date, să se calculeze produsul de solubilitate al ZnS:



$$Zn^{2+}+2e=Zn(s) \qquad E^\circ_{Zn^{2+},\ Zn}=-0{,}763\ V$$



$$ZnS(s)+2e=Zn(s)+S^{2-} \qquad E^\circ_{ZnS,\ Zn}=-1{,}44\ V$$

10. Plecînd de la următoarele date, să se calculeze produsul de solubilitate al AgBr.



$$Ag^++1e=Ag(s) \qquad E^\circ_{Ag^+,\ Ag}=+0{,}799\ V$$



$$AgBr(s)+1e=Ag(s)+Br^- \qquad E^\circ_{AgBr,\ Ag}=+0{,}070\ V$$

11. Să se calculeze constanta de formare pentru $Ag(CN)_2^-$, plecînd de la următoarele date:

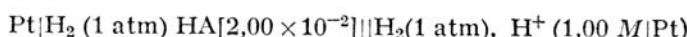


$$Ag^++1e=Ag(s) \qquad E^\circ_{Ag^+,\ Ag}=+0{,}799\ V$$



$$Ag(CN)_2^-+1e=Ag(s)+2CN^- \qquad E^\circ_{Ag(CN)_2^-,\ Ag}=-0{,}310\ V$$

12*. Pentru următoarea celulă, se obține o tensiune de 0,250 V



$$Pt|H_2\ (1\ atm)\ HA[2{,}00\times10^{-2}]||H_2(1\ atm),\ H^+\ (1{,}00\ M|Pt)$$

Să se calculeze K_a pentru acidul slab HA.

13. Să se calculeze concentrația finală a Fe^{2+} într-o soluție preparată prin amestecarea a 40 ml de Fe^{2+} 0,0500 *F* și 40 ml de Ce^{4+} 0,0500 *F*. Se presupune că aciditatea este constantă la 1 *F* HCl.

14*. Pentru următoarea celulă, potențialul este de 0,463 V. Să se calculeze concentrația de Ag^+ în semicelula sa $Cu_{(s)}|Cu^{2+}\ (0{,}0100\ M)||Ag^+|Ag(s)$

15. Se dă următoarea celulă:



$$Pt|Fe^{2+}\ (0{,}01\ M),\ Fe^{3+}\ (0{,}001\ M),\ 1\ F\ HCl||Cr_2O_7^{2-}(0{,}01)M,\ Cr^{3+}\ (0{,}01\ M)\ 1\ F\ HCl|Pt$$

Să se preconizeze ce efect au asupra celulei următoarele situații:

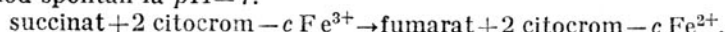
a. Adăugarea a 2 g de $FeCl_2$ în celula din stînga.
b*. Adăugarea a 2 g $FeCl_3$ în celula din stînga.
c. Adăugarea a 2 g de $K_2Cr_2O_7$ în celula din dreapta.
d*. Adăugarea a 2 g de $CrCl_3$ în celula din dreapta.
e. Neutralizarea a 99% din acid în celula din dreapta.
f. Adăugarea a 100 ml de apă în celula din stînga.
g. Adăugarea a 100 ml de apă în celula din dreapta.

16*. Să se calculeze modificarea energiei libere standard pentru oxidarea difosforidinei nucleotide (DPN) de către flavin-adenina dinucleotidă (FAD) la *p*H=7.



$$DPNH(H^+)+FAD\rightarrow DPN^++FADH_2.$$

17. Să se calculeze constanta de echilibru și să se prevadă dacă cele de mai jos au loc în mod spontan la *p*H=7.



succinat+2 citocrom−*c* Fe^{3+}→fumarat+2 citocrom−*c* Fe^{2+}.

11. TITRĂRI DE OXIDARE—REDUCERE

11.1. INTRODUCERE

Dacă o reacţie redox este folosită pentru titrare, ea trebuie să îndeplinească aceleaşi cerinţe generale necesare oricărui procedeu de titrare reuşit. În consecinţă, reacţia trebuie să fie rapidă, să fie totală, să fie stoechiometrică şi să existe un mijloc pentru detectarea punctului de echivalenţă. Multe specii anorganice există în mai multe stări de oxidare şi pot fi determinate cu ajutorul titrărilor redox. În mod similar, unele grupuri funcţionale organice sînt oxidate sau reduse în mod cantitativ şi pot fi determinate prin titrare.

În acest capitol se au în vedere, posibilitatea titrărilor redox şi determinarea punctului de echivalenţă cu ajutorul indicatorilor de culoare şi a metodelor potenţiometrice.

În general, reacţiile redox au tendinţa de a fi lente şi, în majoritatea cazurilor, o reacţie redox poate fi folosită numai dacă dispunem de un catalizator adecvat. De exemplu, cea mai bună cale de a standardiza soluţiile de Ce^{4+} este prin titrarea standardului primar As_2O_3 [ca indicator se utilizează tris-1, 10-fenantralina de fier (II)]. Totuşi, deoarece viteza de reacţie este prea lentă, se obţin rezultate nesatisfăcătoare. Dacă se adaugă un catalizator, OsO_4, reacţia se desfăşoară într-un mod convenabil şi se obţine o standardizare precisă. Unele reacţii sînt catalizate de ioni acizi, ioni bazici sau chiar de ioni metalici. De asemenea, există şi reacţii care se desfăşoară rapid şi nu au nevoie de catalizatori. Astfel de reacţii sînt $Fe^{2+}—Ce^{4+}$; $I_2—S_2O_3^{2-}$; $BrO^-—Br^-$.

11.2. CURBE DE TITRARE

O curbă de titrare redox descrie schimbarea concentraţiei speciilor, care prezintă importanţă, în funcţie de titrant. Deoarece potenţialul este legat de concentraţie prin ecuaţia Nernst, o curbă de titrare redox este o reprezentare grafică a potenţialului funcţie de cantitatea de titrant, exprimată în mililitri (titrantul poate fi un agent de reducere sau un agent de oxidare).

Este posibil ca, forma unei curbe de titrare, să fie prefigurată înainte ca titrarea să fie realizată în realitate, în laborator. Acest lucru prezintă importanţă, întrucît furnizează informaţii utile despre aspectele cantitative ale reacţiei.

În practică, potenţialul celulei este calculat cu ecuaţia Nernst, în funcţie de modificările concentraţiei petrecute pe parcursul titrării. Pentru uşurinţă, ca celulă de referinţă se foloseşte semicelula standard H^+/H_2. Pentru deter-

minarea curbelor de titrare în laborator se folosește de obicei ca electrod de referință, electrodul de calomel saturat.

Pentru a ilustra aceste calcule, se utilizează ca exemplu reacția Fe(II)—Ce(IV). Dacă titrarea Fe(II) cu Ce(IV) se realizează în H_2SO_4 1 F, constanta de echilibru a reacției este:

$$\log K = \frac{n(E^f_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - E^f_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}}{0,0592}$$

$$\log K = \frac{1 \times (1,44 \text{ V} - 0,68 \text{ V})}{0,0592}$$

$$K = 10^{12,84} = 6,92 \times 10^{12}.$$

Deoarece rezultatul este o constantă de echilibru foarte favorabilă, reacția decurge pînă la capăt.

Să presupunem că 40 ml de Fe^{2+} 0,100 F sînt titrați cu Ce^{4+} 0,100 F în H_2SO_4 1 F. De asemenea, așa cum am menționat anterior, ca electrod de referință se folosește ENH. Deoarece potențialul ENH este egal cu zero, potențialul celulei va fi egal cu potențialul obținut la electrodul indicator.

Potențial inițial. Inițial, soluția este compusă numai din Fe(II). Probabil că există și o cantitate finită de Fe^{3+}, prezent ca urmare a oxidării cu aerul. Totuși, deoarece concentrația Fe^{3+} este foarte mică, nu prezintă importanță reală în calculul potențialului inițial.

Potențialul în timpul titrării. O dată cu adăugarea titrantului, Ce^{4+}, are loc reacția ce conduce la formarea unei cantități stoechiometrice de Fe(III) și Ce(III). Cînd sistemul ajunge la echilibru, potențialul apărut la electrodul indicator, E_{in}, este dat prin expresia:

$$E_{in} = E^f_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = E^f_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Această relație poate fi folosită pentru a calcula potențialul în orice punct pe parcursul titrării sau pentru orice punct după ce se trece de punctul stoechiometric. Deoarece constanta de echilibru este favorabilă ($10^{12,84}$), concentrația de Ce(IV) este foarte mică, în comparație cu concentrația de Ce(III) și, din acest motiv, potențialul la electrodul indicator este calculat cu ajutorul raportului $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$.

Presupunînd că s-au adăugat 10,00 ml de titrant, un calcul tipic se face astfel:

40,0 ml × 0,100 F =	4,00 mmoli de Fe^{2+} inițiali
10,0 ml × 0,100 F =	1,00 mmoli de Ce^{4+} adăugați
50,0 ml	3,00 mmoli de Fe^{2+} rămași

Într-un volum total de 50,0 ml trebuie să rămînă 3,00 mmoli de Fe^{2+}, deoarece reducătorul și oxidantul intră în reacție avînd un coeficient de reacție egal cu 1. De asemenea, cei 50,0 ml conțin 1,00 mmoli de Fe(III). Așadar, concentrațiile de Fe^{2+} și Fe^{3+} sînt:

$$[Fe^{2+}] = \frac{3,00 \text{ mmoli}}{50 \text{ ml}} = 0,0600\ M; \quad [Fe^{3+}] = \frac{1,00 \text{ mmoli}}{50 \text{ ml}} = 0,0200\ M$$

$$E_{in} = E^f_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$E_{in} = 0,68 - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[0,0600]}{[0,0200]} = 0,652 \text{ V}$$

Punctul de mijloc al titrării. Dacă s-ar fi adăugat 20,0 ml de Ce^{4+}, calculul ar fi fost următorul:

$$\begin{array}{lll} 40{,}0 \text{ ml} \times 0{,}100\,F & = 4{,}00 \text{ mmoli de } Fe^{2+} & \text{inițiali} \\ 20{,}0 \text{ ml} \times 0{,}100\,F & = 2{,}00 \text{ mmoli de } Ce^{4+} & \text{adăugați} \\ \hline 60{,}0 \text{ ml} & \quad 2{,}00 \text{ mmoli de } Fe^{3+} & \text{formați} \end{array}$$

Deși concentrațiile de Fe^{3+} și Fe^{2+} pot fi calculate, este evident faptul că aceste concentrații sînt egale. Așadar,

$$[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]$$

și

$$E_{in}=0{,}681-\frac{0{,}0592}{1}\log 1=0{,}68 \text{ V}.$$

Înainte de punctul de echivalență, pentru alte cantități de titrant, potențialele pot fi calculate în același mod.

Potențialul punctului de echivalență. Deoarece, inițial proba era constituită din 40,0 ml de Fe^{2+} 0,100 F și coeficientul de reacție este 1, punctul stoechiometric este atins atunci cînd se adaugă 40,00 ml de Ce^{4+} 0,100 F. Astfel se formează, în mod stoechiometric Fe^{3+} și Ce^{3+}. Cu toate acestea, deși constanta de echilibru este favorabilă, nu înseamnă că, la punctul stoechiometric, reacția este epuizată în întregime sau că $[Fe^{2+}]=0$ și $[Ce^{4+}]=0$. Pe baza valorii lui K, se poate spune că aceste concentrații sînt foarte mici, dar nu sînt egale cu zero. Pe baza acestei reacții se poate afirma că la punctul de echivalență:

$$[Fe^{2+}]=[Ce^{4+}] \rightarrow 0 \text{ și } [Fe^{3+}]=[Ce^{3+}]$$

Pentru fiecare semicelulă, potențialul produs pe electrodul indicator la punctul de echivalență al reacției este dat de expresiile:

$$E_{PS}=E^{f}_{Ce^{4+},\,Ce^{3+}}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{PS}=E^{f}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

unde E_{PS} este potențialul punctului de echivalență. Dacă se adună aceste două expresii și dacă $[Fe^{2+}]$ și $[Fe^{3+}]$ se înlocuiesc cu $[Ce^{4+}]$ și respectiv $[Ce^{3+}]$, atunci se obține ecuația:

$$2E_{PS}=E^{f}_{Ce^{4+},\,Ce^{3+}}+E^{f}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}-\frac{0{,}0592}{1}\log\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

care se simplifică sub forma:

$$2E_{PS}=E^{f}_{Ce^{4+},\,Ce^{3+}}+E^{f}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}}$$

$$E_{PS}=\frac{E^{f}_{Ce^{4+},\,Ce^{3+}}+E^{f}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}}}{2}=\frac{1{,}44 \text{ V}+0{,}68 \text{ V}}{2}=1{,}06 \text{ V}.$$

În acest exemplu, potențialul punctului de echivalență este media aritmetică dintre potențialul celor două semicelule. Așadar, pentru semicelule, în general

$$A_{ox}+n_a e=A_{red}$$

$$B_{ox}+n_b e=B_{red}$$

unde reacția este:

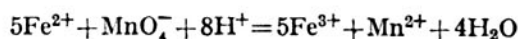
$$A_{ox}+B_{red}=A_{red}+B_{ox}$$

Se poate arăta că, pentru potențialul punctului de echivalență, ecuația va fi:

$$E_{PS} = \frac{n_a E^{\circ}_{A_{ox},\,A_{red}} + n_b E^{\circ}_{B_{ox},\,B_{red}}}{n_a + n_b} \tag{11.1}$$

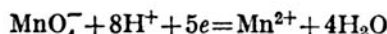
Ecuația (11.1) se limitează numai la acele cazuri în care schimbul de electroni implică un număr mic de electroni și dacă semicelulele nu sînt complexe. Pentru reacțiile mai complexe, ecuația trebuie să fie derivată.

Exemplul 11.1. Să se obțină o expresie pentru potențialul punctului de echivalență, în cazul reacției:

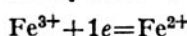


$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

semicelulele sînt:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$Fe^{3+} + 1e = Fe^{2+}$$

La punctul de echivalență:

$$[Fe^{2+}] = 5[MnO_4^-] \to 0 \text{ și } [Fe^{3+}] = 5[Mn^{2+}]$$

iar potențialul punctului de echivalență este dat printr-una din următoarele relații:

$$E_{PS} = E^{\circ}_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} - \frac{0{,}0592}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

sau:

$$E_{PS} = E^{\circ}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Dacă prima se înmulțește cu 5 și apoi se adună cele două expresii, rezultă:

$$6E_{PS} = 5E^{\circ}_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} - 0{,}0592 \log \frac{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]}{[Fe^{3+}][MnO_4^-][H^+]^8}$$

Dacă Fe^{2+} se înlocuiește cu $5[MnO_4^-]$ și $[Fe^{3+}]$ cu $5[Mn^{2+}]$, rezultă:

$$E_{PS} = \frac{5E^{\circ}_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}}}{6} - \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{5[MnO_4^-][Mn^{2+}]}{5[Mn^{2+}][MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$E_{PS} = \frac{5E^{\circ}_{MnO_4^-,\,Mn^{2+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}\,Fe^{2+}}}{6} - \frac{0{,}0592}{6} \log \frac{1}{[H^+]^8} \tag{11.2}$$

În exemplul 11.1, potențialul punctului stoechiometric depinde de aciditatea soluției și atunci cînd concentrația ionului H^+ este 1 *M*, ecuația (11.2) se simplifică la ecuația (11.1). Trebuie scos în evidență faptul că pentru orice reacție cu stoechiometria diferită de 1, ecuația care definește potențialul punctului de echivalență va prezenta o dependență față de concentrația unuia dintre reactanți.

După cum s-a remarcat mai înainte, pentru reacțiile mai complexe, ecuația potențialului punctului de echivalență trebuie să fie derivată. Cu toate acestea, în funcție de aplicația respectivă, prin aplicarea ecuației (11.1) se obține rapid un rezultat mulțumitor.

Calcule efectuate după punctul de echivalență. Cînd se adaugă titrant, Ce^{4+}, în exces, concentrația molară a $Fe^{3+} \ggg Fe^{2+}$, deoarece constanta de echilibru este favorabilă reacției. Potențialul la electrodul indicator poate fi calculat folosind raportul $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ dar, mai convenabil, este să fie calculat cu raportul $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$. Aceasta, pentru același motiv ca și în cazul sugerării utilizării raportului $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ în locul raportului $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}]$, în calculele pentru situațiile dinainte de punctul de echivalență.

În cele ce urmează se ilustrează un exemplu pentru punctul în care au fost adăugați 50,00 ml de Ce^{4+} (10,00 ml în exces).

Deci, dacă s-au adăugat 50,0 ml de Ce^{4+}, se pot scrie următoarele:

50 ml × 0,100 F = 5,00 mmoli de Ce^{4+} adăugați	
40 ml × 0,100 F = 4,00 mmoli de Fe^{2+} inițiali (= Ce^{3+} formați)	
90 ml	1 mmol de Ce^{4+} în exces

Așadar, în unități molare, concentrațiile vor fi:

$$[Ce^{4+}] = \frac{1{,}00 \text{ mmoli}}{90{,}0 \text{ ml}} = 0{,}0111\ M; \quad [Ce^{3+}] = \frac{4{,}00 \text{ mmoli}}{90{,}0 \text{ ml}} = 0{,}0444\ M$$

Potențialul la electrodul indicator este:

$$E_{in} = E^f_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{in} = 1{,}44 - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[0{,}0444]}{[0{,}0111]} = 1{,}40 \text{ V}$$

Cînd se adaugă 80 ml de Ce^{4+}

$$[Ce^{3+}] = [Ce^{4+}]$$

și

$$E_{in} = E^f_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$E_{ei} = 1{,}44 \text{ V}$$

Curba de titrare completă este reprezentată în fig. 11.1.

Este de remarcat faptul că, în vecinătatea punctului stoechiometric, potențialul se schimbă foarte abrupt. Pentru această curbă, potențialele au fost calculate față de ENH. Dacă ele ar fi fost calculate față de alt electrod de referință, întreaga curbă ar fi fost deplasată mai sus sau mai jos, depinzînd de raportul în care se află electrodul respectiv, față de electrodul normal de hidrogen. De exemplu, dacă se folosește electrodul de calomel saturat, curba este deplasată mai jos (linia punctată din fig. 11.1) cu +0,241 V.

În mod obișnuit, titrările redox sînt executate în soluții 0,1 F. Dacă se folosesc soluții mai diluate, apare imediat în evidență faptul că potențialul este același ca și în cazul utilizării soluțiilor 0,100 F. Deci, cu toate că se modifică concentrațiile, în termeni logaritmici, raportul rămîne constant și potențialul este același fiind independent față de diluție. Totuși, în practică,

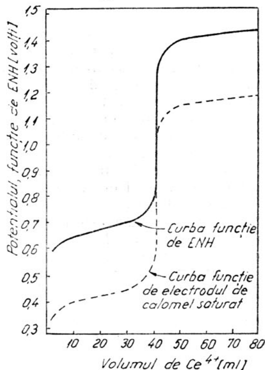


Fig. 11-1. Curba de titrare pentru titrarea a 40,0 ml de Fe^{2+} 0,100 F cu titrant Ce^{4+} 0,100 F în H_2SO_4 1,0 F.

metodele de titrare redox folosite pentru analiză nu sînt, în general, executate la nivele de concentrație mai scăzute decît $10^{-3}...10^{-4}$ F.

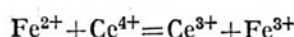
Epuizarea reacției. Pentru o reacție redox, gradul de epuizare poate fi calculat cu ajutorul constantei de echilibru. Acest lucru este ilustrat în următorul exemplu pentru titrarea $Fe^{2+}-Ce^{4+}$.

Exemplul 11.2. Să se calculeze cantitatea de Fe^{2+}, în mg, rămasă la punctul de echivalență, în cazul titrării a 40 ml de Fe^{2+} 0,100 F cu Ce^{4+} 0,100 F la H_2SO_4 constant 1 F.

$$\log K = \frac{n(E^f_{Ce^{4+},\ Ce^{3+}} - E^f_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}})}{0,0592}$$

$$\log K = \frac{1(1,44\ V - 0,68\ V)}{0,0592}$$

$$K = 6,89 \times 10^{12}$$



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

$$K = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}$$

La punctul de echivalență $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}] \simeq \frac{40,0\ ml \times 0,100\ F}{(40,0\ ml + 40,0\ ml)} = 0,0500\ M$$

Înlocuind în expresia constantei de ionizare obținem:

$$6,98 \times 10^{12} = \frac{[0,0500][0,0500]}{[Fe^{2+}][Fe^{2+}]}$$

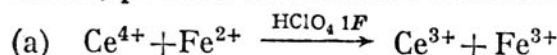
$$[Fe^{2+}] = 1,91 \times 10^{-8}\ M$$

$$80,0\ ml \times 1,91 \times 10^{-8}\ M = 1,53 \times 10^{-6}\ mmoli$$

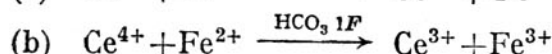
$$1,53 \times 10^{-6}\ mmoli \times 55,8\ mg/mol = 8,54 \times 10^{-5}\ mg$$

Exemple de curbe de titrare. Forma curbei de titrare se poate determina foarte bine, din punct de vedere calitativ, făcînd calculul în trei punctei potențialul de semiechivalență pentru reacția efectuată în proporție de 50%, potențialul punctului de echivalență (reacție îndeplinită 100%) și potențialul pentru exces de titrant, reacția îndeplinită 200%. Pentru orice reacție redox, potențialul la punctul 50% este dat prin potențialul de reducere standard (formular) al sistemului ce este titrat. Punctul de echivalență este calculat ca o medie ponderată a celor două potențiale de reducere standard (formular) care sînt implicate, în timp ce la punctul 200%, potențialul este dat de potențialul de reducere standard (formular) al titrantului. Întrucît mărimea saltului de titrare va crește, pe măsură ce crește diferența dintre cele două potențiale, este nevoie să cunoaștem cele două potențiale de reducere standard (formular). Dacă este necesar, cu ajutorul acestor date minime se poate calcula și constanta de echilibru.

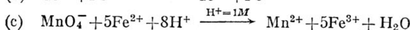
Determinarea curbelor de titrare redox este ilustrată, pentru următoarele titrări, pe baza unui număr minim de calcule:



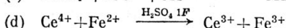
(a) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \xrightarrow{HClO_4\ 1F} Ce^{3+} + Fe^{3+}$



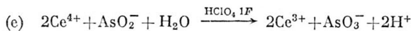
(b) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \xrightarrow{HCO_3\ 1F} Ce^{3+} + Fe^{3+}$

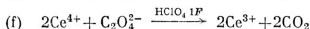


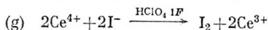
(c) $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \xrightarrow{H^+ = 1M} Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + H_2O$

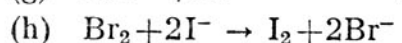


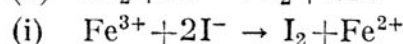
(d) $Ce^{4+} + Fe^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4\ 1F} Ce^{3+} + Fe^{3+}$


(e) $2Ce^{4+} + AsO_2^- + H_2O \xrightarrow{HClO_4\ 1F} 2Ce^{3+} + AsO_3^- + 2H^+$


(f) $2Ce^{4+} + C_2O_4^{2-} \xrightarrow{HClO_4\ 1F} 2Ce^{3+} + 2CO_2$


(g) $2Ce^{4+} + 2I^- \xrightarrow{HClO_4\ 1F} I_2 + 2Ce^{3+}$


(h) $Br_2 + 2I^- \rightarrow I_2 + 2Br^-$


(i) $Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow I_2 + Fe^{2+}$

În tabelul 11.1 se prezintă datele, iar în fig. 11.2 se ilustrează curbele în formă de S, care pot fi trasate prin cele trei puncte.

În fig. 11.2 sînt ilustrate cîteva puncte importante. De exemplu, în fig. 11.2 A este arătat efectul creșterii puterii de oxidare a titrantului, care conduce la un salt de potențial mai mare și mai abrupt. În plus, este important să se sublinieze modul în care condițiile experimentale pot influența titrarea. De exemplu, puterea de oxidare a ceriului (IV) variază odată cu tipul acidului utilizat și se schimbă în următoarea ordine: $HClO_4 > HNO_3 > H_2SO_4 > HCl$.

Dacă pentru cuplul Ce^{4+}/Ce^{3+} se scrie ecuația Nernst, nu există nici o indicație că aciditatea poate influența potențialul semicelulei. Totuși, dacă are loc orice altă reacție care reduce concentrația de Ce^{4+}, potențialul semicelulei se va micșora.

Puterea de complexare cu Ce^{4+}, care acționează în direcția micșorării concentrației de Ce^{4+}, variază în următoarea ordine: $Cl^- > SO_4^{-2} > NO_3^- > ClO_4^-$

În fig. 11.2 B este arătat efectul puterii de reducere. Așa după cum s-a prevăzut, cu cît agentul reducător este mai puternic, cu atît mai mare este saltul de potențial.

În fig. 11.2 C se ilustrează efectul creșterii puterii de oxidare.

Pentru același titrant, I^-, pe măsură ce crește puterea de oxidare a probei, se observă un salt de potențial mai mare. De asemenea, este arătat efectul puterii de reducere a titrantului. În cazul titrării Ce^{4+}, atunci cînd se utilizează un agent de reducere mai puternic se observă un salt de potențial mai mare (se poate face comparația între titranții I^- și Fe^{2+}).

Reacțiile de la (a) la (f) pot fi realizate cantitativ, printr-o metodă de titrare. În unele cazuri, pentru mărirea vitezei de reacție se folosesc cataliza-

Tabelul 11.1. **Constantele de echilibru și potențialele calculate, în 3 puncte, pentru cîteva titrări**

Titrarea	$E^0_{titrant}$	$E^0_{reactant}$	K	Potențialul (V)		
				50 %	100 %	200 %
a	+1,70; Ce^{4+}	+0,771; Fe^{2+}	$10^{15,8}$	0,771	1,24	1,70
b	+1,60; $Ce^{4+a)}$	+0,771; Fe^{2+}	$10^{14,1}$	0,771	1,19	1,60
c	+1,51; MnO_4^-	+0,771; Fe^{2+}	$10^{62,8}$	0,771	1,39	1,51
d	+1,70; Ce^{4+}	+0,68; $Fe^{2+a b)}$	$10^{17,3}$	0,680	1,19	1,70
e	+1,70; Ce^{4+}	+0,577; $HAsO_2^{b)}$	$10^{38,1}$	0,577	0,951	1,70
f	+1,70; Ce^{4+}	−0,49; $H_2C_2O_4$	$10^{74,4}$	−0,490	0,240	1,70
g	+0,536; I^-	+1,70; Ce^{4+}	$10^{39,5}$	1,70	1,12	0,536
h	+0,536; I^-	+1,09; Br_2	$10^{18,8}$	1,09	0,813	0,536
i	+0,536; I^-	+0,771; Fe^{3+}	$10^{0,796}$	0,771	0,654	0,536
j	+0,771; Fe^{2+}	+1,70; Ce^{4+}	$10^{15,8}$	1,70	1,24	0,771

[a] Rezultate din calcule aproximative folosind ecuația (11.1).

[b] Potențialele notate astfel sînt potențiale de reducere aparente, celelalte sînt potențiale de reducere standard.

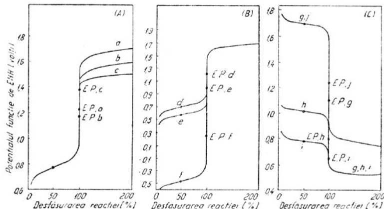


Fig. 11-2. Curbe de titrare calculate (vezi tabelul 11-1).

Titrantul (A)	Reactantul	Titrantul (B)	Reactantul	Titrantul (C)	Reactantul
(a) Ce^{4+}, $HClO_4$	Fe^{2+}	(d) Ce^{4+}	Fe^{2+}, H_2SO_4	(g) I^-	Ce^{4+}, $HClO_4$
(b) Ce^{4+}, HNO_3	Fe^{2+}	(e) Ce^{4+}, $HClO_4$	$HAsO_2$	(h) I^-	Br_2
(c) MnO_4^-	Fe^{2+}	(f) Ce^{4+}, $HClO_4$	$H_2C_2O_4$	(i) I^-	Fe^{3+}
				(j) Fe^{2+}	Ce^{4+}

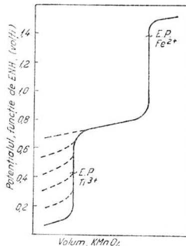
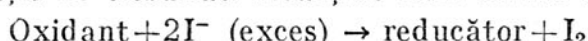


Fig. 11.3. Curba de titrare pentru titrarea titanului (III) și fierului (II) cu ionul de permanganat. (Liniile punctate reprezintă o creștere succesivă a potențialului de reducere a primei specii titrate).

tori. Cu toate că au o constantă de echilibru favorabilă şi sînt stoechiometrice, reacţiile de la (g) la (i) nu sînt realizate printr-o titrare directă cu ionul de iod. În practică, într-o probă de soluţie se adaugă o cantitate de I^- în exces. Se produce o cantitate stoechiometrică de I_2, care este titrată cu uşurinţă cu o soluţie de tiosulfat. Reacţiile care au loc sînt:



$$\text{Oxidant} + 2I^- \text{ (exces)} \rightarrow \text{reducător} + I_2$$



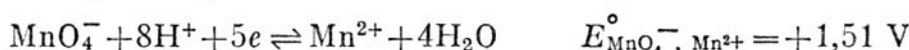
$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (11.3)$$

Reacţiile I_2/I^- şi $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ sînt cunoscute sub numele de *iodimetrie*, iar metodele de analiză care implică aceste două reacţii, poartă numele de *metode iodometrice*.

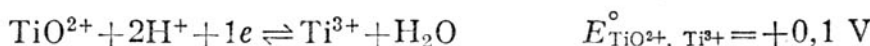
11.3. TITRĂRI DIFERENŢIALE

În toate exemplele precedente au fost prezentate cazuri în care proba conţinea numai un singur agent de reducere (sau un singur agent de oxidare). Titrarea este posibilă şi dacă sînt prezenţi doi sau mai mulţi agenţi. Totuşi, pentru fiecare se va obţine un salt de titrare, cu condiţia ca, între potenţialele de reducere ale celor două specii să existe o diferenţă de cel puţin 0,2 V. Acest fapt este ilustrat în fig. 11.3 unde este prezentată o curbă de titrare diferenţială a titanului (III) şi fierului (II), folosind ca titrant permanganat în soluţie acidă.

Semireacţiile implicate sînt următoarele:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ_{MnO_4^-, Mn^{2+}} = +1,51 \text{ V}$$



$$TiO^{2+} + 2H^+ + 1e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O \qquad E^\circ_{TiO^{2+}, Ti^{3+}} = +0,1 \text{ V}$$



$$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^\circ_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = +0,771 \text{ V}$$

Întrucît cel mai puternic agent reducător este titanul (III), el va reacţiona primul cu permanganatul folosit ca titrant. După aceasta este titrat fierul (II).

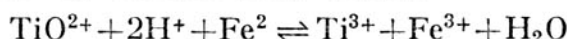
Pentru acest sistem, este posibil să se calculeze curba de titrare. În orice punct al curbei, înainte de atingerea punctului stoechiometric pentru Ti^{3+}, potenţialul este calculat prin ecuaţia Nernst:

$$E = E^\circ_{TiO^{2+}, Ti^{3+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ti^{3+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2} \qquad (11.4)$$

Aşa după cum se arată în fig. 11.3, această porţiune a curbei este aceeaşi ca şi în cazul în care Ti^{3+} ar fi fost titrat singur.

Pentru titrarea titanului (III), potenţialul punctului de echivalenţă nu poate fi calculat cu ajutorul expresiei (11.1), deoarece, pe măsură ce creşte concentraţia de TiO^{2+} (scade concentraţia de Ti^{3+}), potenţialul începe să fie influenţat de prezenţa concentraţiei de fier (II). Deci, la punctul de echivalenţă, potenţialele celor două semicelule vor fi egale, după ce se atinge echilibrul.

Acest lucru este reprezentat prin reacţia:



$$TiO^{2+} + 2H^+ + Fe^2 \rightleftharpoons Ti^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$$

După ce se adună cele două semicelule, se obţine următoarea expresie:

$$2E = E^\circ_{TiO^{2+}, Ti^{3+}} + E^\circ_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Ti^{3+}][Fe^{2+}]}{[TiO^{2+}][H^+]^2[Fe^{3+}]} \qquad (11.5)$$

Pentru a duce pînă la capăt calculele, este necesar să se facă unele aproximări. Se presupune că aciditatea soluției este 1 *F*. Se poate presupune și că: $[Fe^{3+}] \cong [Ti^{3+}]$

Înlocuind în ecuația (11.5), rezultă că:

$$E = \frac{0,871}{2} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[TiO^{+2}]} \qquad (11.6)$$

Așadar, potențialul punctului de echivalență va fi determinat de concentrația speciilor titan (IV) și fier (II) din soluție. Dacă acestea sînt egale, potențialul punctului de echivalență va fi la 0,436 V.

Pe măsură ce se continuă titrarea, fierul (II) este oxidat de către permanganatul folosit ca titrant. Înainte de atingerea următorului punct de echivalență, în orice punct al curbei, potențialul este dat prin expresia:

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Astfel, această porțiune a curbei este la fel ca și atunci cînd fierul (II) ar fi fost titrat singur.

Dacă nu mai este prezent alt agent reducător, potențialul punctului de echivalență poate fi calculat după cum s-a arătat în exemplul 11.1:

$$E_{PS} = \frac{5E^{\circ}_{MnO_4^-, Mn^{2+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}}{6} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[H^+]^8}$$

$$E_{PS} = \frac{5(1,51 \text{ V}) + (0,771 \text{ V})}{6} - \frac{0,0592}{6} \log \frac{1}{[1]^8} = 1,39 \text{ V}.$$

Faptul ca cele două salturi să fie tot atît de bine definite, ca cele din fig. 11.3, va depinde de diferența dintre potențialele lor de reducere respective. Pentru exemplul prezentat în fig. 11.3, diferența este substanțială. Așa după cum s-a remarcat anterior, este necesară o diferență de cel puțin 0,2 V. Dacă potențialul de reducere al semicelulei titan (IV)-titan (III) ar fi fost mai pozitiv, s-ar fi obținut un salt mai mic. Pentru a ilustra aceasta, în fig. 11.3 sînt o serie de linii punctate, care reprezintă o creștere pozitivă succesivă în potențialul de reducere al primei specii titrate. Cînd acest potențial devine egal cu potențialul de reducere pentru cel de al doilea component, se obține un singur salt. Punctul de echivalență corespunde, deci, titrării ambelor specii.

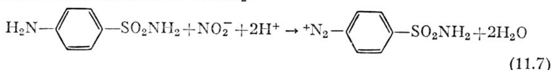
11.4. DETERMINAREA PUNCTULUI FINAL

Metode potențiometrice. O metodă clasică de titrare redox, foarte des folosită pentru determinarea fierului, este titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+}. În rezumat, această metodă implică aducerea fierului din soluție la starea de oxidare 2^+, adăugarea de acid (în mod obișnuit de concentrație 0,5 *F* sau mai mare), introducerea unui electrod indicator de Pt și a unui electrod de referință ECS, adăugarea titrantului Ce^{4+} și înregistrarea schimbării de potențial în funcție de cantitatea de titrant adăugată. Titrantul este adăugat pînă cînd apare o schimbare bruscă de potențial. Fig. 11.2 este o reprezentare grafică a unei curbe de titrare de acest tip. Punctul final este determinat cu ajutorul uneia din metodele prezentate în capitolul privind metodele de laborator.

Dacă potenţiometria este utilizată numai pentru determinarea punctului final pentru o reacţie redox, scopul principal este să se determine numărul de mililitri de titrant. necesar pentru atingerea punctului final (punctul de echivalenţă), care este indicat printr-o schimbare bruscă de potenţial. Deoarece schimbarea de potenţial va permite aflarea punctului final, nu este necesar să se cunoască, în mod precis, potenţialul la început, la punctul de echivalenţă sau după acesta. Aşadar, la începutul titrării, potenţialul poate fi ajustat în mod arbitrar.

În cadrul analizelor cantitative de rutină, titrările potenţiometrice pot fi utilizate pentru o largă varietate de reacţii de oxidare — reducere, anorganice şi organice. În unele cazuri, aparatura este proiectată astfel încît urmăreşte în mod automat titrările, în ceea ce priveşte curba de titrare (potenţialul funcţie de ml de titrant), sau se înregistrează sau se observă pe un osciloscop derivata întîia sau a doua a curbei.

În industria farmaceutică, o determinare tipică este titrarea potenţiometrică a sulfanilamidei cu $NaNO_2$:



(11.7)

Titrarea se bazează pe stoechiometria de mai sus, iar desfăşurarea titrării poate fi urmărită, din punct de vedere potenţiometric, cu ajutorul unei perechi de electrozi calomel-Pt. Reacţia nu este specifică pentru sulfanillamidă, deoarece NO_2^- intră în reacţie cu multe alte tipuri de amine aromatice primare. Aşadar, această titrare poate fi utilizată şi pentru determinarea altor compuşi farmaceutici incluzînd alte sulfamide, *p*-aminofenol şi unii alcaloizi. Pentru a putea urmări titrarea din punct de vedere potenţiometric, nu trebuie să aibă loc o schimbare a stării de oxidare. În practică, dacă electrodul indicator răspunde concentraţiei speciilor din soluţie, care prezintă interes, orice reacţie care conduce la scoaterea acestor specii din soluţie sau la schimbarea concentraţiilor lor de echilibru, va conduce la o schimbare de potenţial la electrodul indicator. Aşadar, titrările de neutralizare (cap. 8 şi 9), de precipitate (cap. 7) şi complexonometrice (cap. 15) pot fi urmărite cu metode potenţiometrice.

De exemplu, în cazul titrării ionului de argint cu ionul de clor, concentraţia ionului de argint din soluţie se schimbă, pe măsură ce se adaugă titrantul. Deoarece în soluţie este prezent cuplul redox Ag^+/Ag, concentraţia de Ag^+ poate fi indicată cu ajutorul unui electrod indicator (o sîrmă de argint imersată în soluţie), deşi, în această reacţie, nu are loc o schimbare a stării de oxidare. Acest cuplu va fi apoi definit cu ajutorul ecuaţiei Nernst:

$$E_{Ag^+,\ Ag} = E^\circ_{Ag^+,\ Ag} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

În consecinţă, pe măsură ce concentraţia de Ag^+ se schimbă, datorită precipitării sub forma de AgCl, se schimbă şi potenţialul la sîrma de argint. Celula este completată cu un electrod de referinţă, astfel încît schimbarea potenţialului celulei este măsurată cu uşurinţă cu ajutorul unui potenţiometru.

Presupunînd că reacţia este rapidă şi are o constantă de echilibru favorabilă, o titrare potenţiometrică reuşită necesită alegerea unui electrod indicator adecvat. De obicei, electrodul de referinţă este un electrod de calomel saturat.

În cazul aplicațiilor moderne ale titrărilor potențiometrice, electrozii indicatori sînt, fie metale nobile (Pt sau Au), fie electrozi de tipul sare metalică insolubilă / metal (AgCl/Ag), sau electrozi ion-selectivi. Primele două tipuri au fost descrise în cap. 10, iar ultimul tip va fi descris în cap. 13.

Electrozii din metale nobile sînt folosiți, în special, pentru detectarea schimbărilor de potențial ce au loc în sistemele în care, atît speciile oxidate, cît și cele reduse sînt solubile în solventul utilizat.

Cîteva titrări tipice care pot fi urmărite cu ajutorul potențiometrului sînt: Fe^{2+}—$Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{2+}—Ce^{4+}, Fe^{3+}—Ti^{3+}, Sn^{2+}—Ce^{4+}, Mn^{2+}—MnO_4^-, I_2—$S_2O_3^{2-}$, Co^{2+}—$Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$—Hg^+, I^-—MnO_4^- și U^{4+}—Ce^{4+} (titrantul este a doua specie).

Un avantaj major al titrărilor potențiometrice constă în faptul că ele reprezintă o metodă convenabilă și precisă pentru urmărirea titrărilor diferențiale. Așadar, componenții individuali dintr-un amestec pot fi determinați, cu condiția ca să existe o diferență suficientă între puterile lor de oxidare sau de reducere. În plus, detectarea potențiometrică a punctului final, poate fi automatizată cu ușurință.

Indicatori de culoare redox. O altă metodă pentru detectarea punctului final, într-o titrare redox, este folosirea indicatorilor de culoare redox. Un indicator redox vizual poate fi definit drept o substanță care, adăugată în soluție, odată ce este depășit punctul stoechiometric, suferă o schimbare fizică ce poate fi observată cu ochiul liber, cum ar fi o schimbare de culoare sau de fluorescență.

Marea majoritate a indicatorilor redox sînt, ei înșiși, agenți oxidanți sau reducători. Se pare că principala excepție o reprezintă amidonul, care formează un complex de culoare albastră cu ionul I_3^- și este utilizat în mod frecvent ca indicator în cadrul metodelor iodometrice.

Un indicator redox eficient trebuie să aibă următoarele proprietăți:

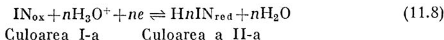
1. Trebuie să-și schimbe culoarea la potențialul punctului de echivalență al titrării.

2. Schimbarea de culoare trebuie să fie bruscă implicînd culori intense și contrastante.

3. Indicatorul trebuie să fie solubil, stabil și să sufere schimbări reversibile.

Dintre acestea, proprietatea privind reversibilitatea este cel mai greu de atins. În sensul folosit mai înainte, reversibilitatea înseamnă faptul că, dacă punctul final este depășit (de exemplu, în cazul titrării cu un agent oxidant) și dacă se observă o schimbare de culoare, în cazul unei titrări în sens invers (titrare cu un agent reducător) ar trebui ca indicatorul să revină la culoarea inițială exact în același punct ca și mai înainte. Adeseori însă, produșii de oxidare (sau de reducere) ai indicatorului suferă reacții adiționale cu alți produși și de aceea, schimbarea indicatorului este ireversibilă.

Pentru un indicator, semireacția care conduce la o schimbare de culoare poate fi scrisă astfel:



$$IN_{ox} + nH_3O^+ + ne \rightleftharpoons HnIN_{red} + nH_2O \qquad (11.8)$$

Culoarea I-a   Culoarea a II-a

În acest caz, se presupune că există proprietatea de reversibilitate. Ecuația Nernst corespunzătoare este:

$$E = E^{\circ}_{IN_{ox},\, HIN_{red}} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{[H_nIN]}{[IN_{ox}][H_3O^+]^n} \qquad (11.9)$$

În urma experiențelor, s-a putut trage concluzia că, o culoare va putea fi observată, față de altă culoare atunci cînd concentrația celei dintîi este de aproape zece ori mai mare decît concentrația celei de a doua. Așadar, pentru a putea observa culoarea I-a:

$$\frac{[IN_{ox}]}{[H_n IN_{red}]} \geqslant \frac{10}{1}$$

și pentru a putea observa culoarea a II-a:

$$\frac{[IN_{ox}]}{[H_n IN_{red}]} \leqslant \frac{1}{10}$$

Dacă aceste expresii sînt înlocuite în ecuația Nernst, se obține următoarea relație:

$$E = E^{\circ}_{IN_{ox}, HIN_{red}} \pm \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{[H_3O^+]^n} \quad (11.10)$$

Atunci cînd indicatorul nu conține H_3O^+ sau dacă H_3O^+ este menținut la o valoare de 1 M, expresia se simplifică astfel:

$$E = E^{\circ}_{IN_{ox}, HIN_{red}} \pm \frac{0,059}{n} \quad (11.11)$$

Rezultă că, dacă se cunoaște valoarea lui n, este posibil să se aprecieze domeniul de potențial în care indicatorul își va schimba culoarea. Atunci cînd se alege un indicator pentru o anumită titrare, va fi ales acel indicator care are un potențial $E^{\circ}_{IN_{ox}, HIN_{red}}$ egal sau apropiat de potențialul punctului de echivalență. Desigur că, la alegerea indicatorului se va ține seama și de celelalte proprietăți menționate anterior. În tabelul 11.2 sînt prezentați cîțiva indicatori redox tipici.

Tabelul 11.2. **Indicatori redox**

E față de ENH (volți)	Indicatorul	Culoarea formei reduse	Culoarea formei oxidate	Prepararea
+0,36	Albastru de metilen	incolor	albastru	2g/l litru H_2O
+0,54	1-Naftol-2-acid sulfonic indofenol	incolor	roșu	—
+0,76	4′-Etoxi-2, 4-diaminoazobenzen	roșu	galben pal	—
+0,8	Difenilamină sau difenilbenzidină	incolor	violet sau verde	sol. 1% în H_2SO_4 18M
+0,81	Acid N-metildifenilamino-p-sulfonic	incolor	roșu, 510 nm	—
+0,85	Acid difenilaminosulfonic	incolor	violet sau verde	3 g sare de Ba/litru H_2O
+1,06	p-Nitrodifenilamină	incolor	violet	—
+1,08	Acid N-fenilantranilic	incolor	roz	1 g/l Na_2CO_3, 0,01 M
+1,14	Complex feros o-fenantrolină (feroină)	roșu, 510 nm	albastru pal	1,55 g colorant/100 ml $FeSO_4$, 0,025 M
+1,31	Complex feros nitro-o-fenantrolină (nitroferoină)	roșu violet, 510 nm	albastru pal	1,7 g colorant/100 ml $FeSO_4$, 0,025 M

Pentru a ilustra cele spuse mai înainte, să considerăm cazul titrării Fe^{2+} cu Ce^{4+} în $H_2SO_4^-$ 1 F. La calculul curbei de titrare, s-a găsit că potențialul punctului stoechiometric este de +1,06 V (față de ENH). Din tabelul 11.2 rezultă că cel mai adecvat indicator este complexul feros — 1,10-fenantrolină, care are un $E^{\circ}_{ox,\,red}$ la +1,14 V.

În practică, în soluția ce conține proba, se adaugă cîteva picături de soluție indicatoare aproximativ 0,03 F, apoi se adaugă titrantul Ce(IV). În timpul adăugării titrantului, soluția păstrează o culoare roșiatică (culoarea formei reduse a indicatorului) și, pe măsură ce se ajunge la punctul de echivalență, trece apoi prin culoarea sa de tranziție la culoarea albastru-pal (culoarea formei oxidate a indicatorului). Cu cît culoarea de tranziție este mai clară, mai bine definită, detectarea punctului final se face cu mai multă ușurință și astfel analiza este mai precisă.

În cazul titrării diferențiale, dacă diferența de potențial între două salturi este de 0,4 V sau mai mare, indicatorii pot fi folosiți pentru detectarea ambelor puncte finale. Dificultatea constă în alegerea unor indicatori ale căror culori să nu fie în dezacord. Dacă diferența de potențial este mai mică de 0,4 V, atunci trebuie să se folosească metode potențiometrice.

Derivații 1,10-fenantrolinei. Complexul tris(1,10-fenantrolină) fier (II) (feroin), I, și compușii înrudiți pot fi utilizați în chimia analitică în mai multe moduri:

I

Una din aceste aplicații este utilizarea sa ca indicator redox. Reacția redox, prezentată ca o oxidare, este scrisă astfel:

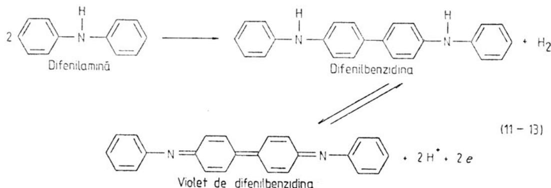
$$\underset{\text{roșu}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{albastru pal}}{Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+}} + 1e \qquad (11.12)$$

Culoarea roșie este foarte intensă, schimbarea culorii este bruscă, iar acțiunea indicatorului este reversibilă. Indicatorul va fi influențat de aciditate, deși aceasta nu intră în semicelulă. De exemplu, într-o soluție puternic acidă, indicatorul în forma sa redusă, se descompune încet. De asemenea, complexul se descompune în prezența Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} și Cd^{2+}, deoarece acești ioni rivalizează cu Fe^{2+} pentru ocuparea pozițiilor coordinative.

Potențialele de reducere, pentru acest complex, pot fi schimbate, prin adăugarea de înlocuitori în sistemul ciclic al fenantrolinei sau prin utilizarea unor ioni metalici. În acest mod, poate fi alcătuit un tabel incluzînd indicatori redox care se bazează în totalitate pe 1,10-fenantrolină și pe complecșii săi. Sînt unele cazuri, în care pe lîngă schimbarea culorii, se observă și o modificare a fluorescenței. De exemplu, compusul tris (5,6-dimetil-1,10-fenantrolină) ruteniu (II) de la un roșu fluorescent puternic, în formele oxidate nu mai prezintă fluorescență.

Difenilamina. Ca indicatori redox pot fi folosiți atît difenilamina cît și compusul acid difenilamino-4-sulfonic. Principala diferență constă, în faptul că acesta din urmă este mult mai solubil în apă. Acești indicatori sînt recomandați în special pentru titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$.

Mecanismul oxidării indicatorului este următorul:



Mai întîi, difenilamina este oxidată, în mod ireversibil, la difenilbenzidină, acest compus putînd fi de asemenea folosit ca indicator. Mai departe, ca rezultat al titrantului adăugat și atingîndu-se potențialul adecvat, difenilbenzidina suferă o oxidare reversibilă pînă la formarea speciei violet de difenilbenzidină, avînd drept rezultat modificarea culorii, de la incolor la violet. În realitate, nuanțele culorii vor depinde și de culorile celorlalte specii din soluție. Indicatorul poate fi folosit și pentru titrarea agenților oxidanți cum ar fi Ce^{4+}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ și VO_3^- cu Fe^{2+} (culoarea se schimbă de la violet la incolor). Totuși, difenilbenzidina este oxidată de alți produși și nu este deci stabilă mult timp într-o soluție oxidantă.

11.5. ÎNTREBĂRI

1. Arătați ce proprietăți trebuie să aibă o reacție redox, pentru a fi utilizată într-o titrare volumetrică.

2. Să se arate care ar fi mecanismele posibile care pot explica de ce, în reacțiile redox, sînt necesari, de obicei, catalizatori.

3. Arătați care din următoarele perechi vor avea cel mai mare salt de titrare. Titrantul este al doilea component din cadrul fiecărei perechi:

a. $Fe^{2+}-Ce^{4+}(HCl)$ și $Fe^{2+}-Ce^{4+}(HNO_3)$

b. $Fe^{2+}-MnO_4^-$ și $Fe^{2+}-Cr_2O_7^{2-}$

c. $Ti^{3+}-Fe^{3+}$ și $Sn^{2+}-Fe^{3+}$

d. $Fe^{3+}-Ti^{3+}$ și $AsO_3^{3-}-I_2$

e. $AsO_3^{3-}-MnO_4^-$ și $AsO_3^{3-}-I_2$

4. Să se descrie modul în care pentru A_{ox} și B_{red} se schimbă potențialele E, imediat ce se prepară o soluție prin amestecarea de A_{ox} și B_{red}.

5. Ce este o titrare potențiometrică diferențială?

6. Să se explice de ce nu este necesară măsurarea potențialului real, cînd punctele de echivalență ale titrării sînt măsurate potențiometric.

7. Utilizînd reacțiile, semicelulele și ecuația Nernst, să se explice de ce o sîrmă de Ag poate fi utilizată pentru titrarea potențiometrică a S^{2-} cu $AgNO_3$.

8. Să se facă o comparație între un indicator redox și un indicator acid-bază, ținînd cont de modul în care acționează.

11.6. PROBLEME

1. Să se calculeze potențialul următoarelor sisteme, față de ENH:

*a. Se amestecă 60,0 ml de Ce^{4+} 0,100 *F* cu 20,0 ml de Fe^{2+} 0,200 *F* la o concentrație de H_2SO_4 constantă 1 *F*.

b. Se amestecă 35,0 ml de Fe^{2+} 0,100 *F* cu 45,0 ml de $Cr_2O_7^{2-}$ la o concentrație de H_2SO_4 constantă 1 *F*.

c. Se amestecă 25,0 ml de Fe^{2+} 0,100 *F* cu 25,0 ml de MnO_4^- 0,010 *F* la un *p*H constant egal cu 1.

d. Se amestecă 45,0 ml de Ti^{3+} 0,0500 *F* cu 37,5 ml de Fe^{3+} 0,0600 *F* la o concentrație de H_2SO_4 constantă 1 *F*.

e. Se amestecă 55,0 ml de MnO_4^- 0,0200 *F* cu 55,00 ml de $C_2O_4^{2-}$ 0,0200 *F* la o concentrație de H^+ constantă 1 *F*.

2*. Să se calculeze potențialul, față de ECS, în cazurile prezentate în problema 1.

3. Pentru următoarele titrări, să se calculeze potențialul față de ENH, la 25%, 50%, 100%, 125% și 200%: (procente de desfășurare a reaației):

*a. 50,0 ml de Fe^{2+} 0,0500 *F* se titrează cu Ce^{4+} 0,100 *F* la H_2SO_4 1 *F* constant.

b. 40,0 ml de Tl^{3+} 0,100 *F* se titrează cu Fe^{2+} 0,100 *F* la H_2SO_4 1 *F* constant.

c. 40,0 ml de Fe^{2+} 0,0750 *F* se titrează cu $Cr_2O_7^{2-}$ 0,0100 *F* la HCl 1 *F* constant.

4. Să se calculeze volumul de titrant necesar atingerii punctului de echivalență pentru fiecare din următoarele titrări:

a*. 41,0 ml de Ti^{3+} 0,0200 *F* se titrează cu Fe^{3+} 0,0300 *F* la H_2SO_4 1 *F* constant.

b. 65,0 ml de Fe^{2+} 0,0500 *F* se titrează cu $Cr_2O_7^{2-}$ 0,0100 *F* la HCl 1 *F* constant.

c. 56,5 ml de acid ascorbic 0,0420 *F* (vitamina C — vezi tabelul 10.2) se titrează cu Ce^{4+} 0,0375 *F* la H_2SO_4 1 *F* constant.

5*. Să se caute o expresie, care poate fi utilizată pentru calcularea potențialului punctului de echivalență, pentru fiecare din titrările de la punctul 4.

6*. Să se calculeze cantitatea de acid ascorbic rămasă în soluție la punctul de echivalență, în mg, pentru titrarea de la punctul 4 c.

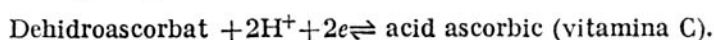
7. 35,0 ml de HCl 0,150 *F* se titrează cu NaOH 0,175 *F*. Să se calculeze potențialul la electrodul de hidrogen, față de ECS, la un procent de reacție de:

0, 20, 40, 80, 90, 99, 100, 101, 110 și 120%, dacă electrodul de hidrogen este reglat astfel încît presiunea hidrogenului gazos (H_2) este menținută la 1 atm, în timpul titrării.

Să se alcătuiască reprezentările grafice pentru *E* funcție de mililitri de titrant, $[H^+]$ funcție de mililitri de titrant și *p*H-ul funcție de mililitri de titrant.

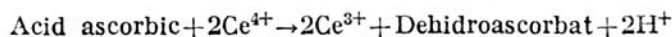
8*. Să se calculeze raportul molar între cele două forme ale indicatorului feroin, dacă potențialul soluției este de +1,04 V față de ENH; 1,24 V funcție de ENH.

9. S-a determinat potențialul la reducerea standard pentru următoarea semicelulă:



$$\text{Dehidroascorbat} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons \text{acid ascorbic (vitamina C).}$$

Dacă pentru titrarea a 0,2640 g de acid ascorbic pur în soluție cu $Ce(SO_4)_4$ 0,1000 *F* în H_2SO_4 1 *F*, s-au înregistrat următoarele potențiale, să se calculeze $E°$ pentru celula de mai sus.



$$\text{Acid ascorbic} + 2Ce^{4+} \rightarrow 2Ce^{3+} + \text{Dehidroascorbat} + 2H^+$$

Titrant (ml)	Potențialul față de ECS (V)
5,00	+0,145
10,00	+0,158
15,00	+0,169
20,00	+0,171
25,00	+0,186

* Pentru probleme marcate cu asterisc răspunsurile sînt prezentate la sfîrșitul cărții.

12.
AGENŢI OXIDANŢI ŞI REDUCĂTORI FOLOSIŢI CA TITRANŢI ÎN CHIMIA ANALITICĂ

12.1. INTRODUCERE

Unele elemente posedă mai multe stări de oxidare. Aşadar, titrarea cu un agent oxidant sau reducător constituie o metodă generală de analiză foarte utilă.

Totuşi, atunci cînd titrarea se face cu un agent oxidant, speciile titrate trebuie să se afle la starea lor de oxidare cea mai scăzută. În mod similar, atunci cînd titrarea se face cu un agent reducător, speciile titrate trebuie să se afle la starea lor de oxidare cea mai ridicată. În consecinţă, majoritatea metodelor care se bazează pe titrări redox, folosite în cazul probelor anorganice, necesită o etapă preliminară pentru ajustarea stării de oxidare a probei. Această schimbare trebuie să fie executată din punct de vedere cantitativ, iar reactivii şi condiţiile utilizate în acest scop nu trebuie să interfereze în titrare.

De asemenea, cu ajutorul agenţilor oxidanţi sau reducători, pot fi titrate multe grupuri funcţionale organice. Desigur, în acest caz, nu mai este necesară etapa preliminară de ajustare a stării de oxidare.

Dacă se creează condiţiile optime, titrările redox dau în general, o precizie de $\pm 1\%$ sau mai bună. Cu ajutorul metodelor redox se obţine şi un anumit grad de selectivitate, întrucît multe specii îşi schimbă destul de greu starea de oxidare. În general, titrările redox sînt utilizate în analizele macro, dar atunci cînd sînt cuplate cu metodele electrochimice, domeniul de concentraţie şi posibilităţile lor sînt lărgite în mod considerabil.

Titranţii reducători sînt mai puţin utilizaţi decît cei oxidanţi. Motivul pentru acest fapt este stabilitatea. Aproape toţi agenţii reducători sînt predispuşi la oxidare în aer; cu cît agentul reducător este mai bun, cu atît reacţionează mai uşor cu oxigenul.

Acest lucru se poate îndrepta prin standardizarea frecventă a titrantului şi, pentru cazurile mai deosebite, prin protejarea titrantului faţă de oxigen (sau aer) prin stocare în atmosferă de azot.

12.2. TITRANŢI OXIDANŢI

Agenţii oxidanţi cel mai des folosiţi sînt prezentaţi în tabelul 12.1. Unii dintre ei sînt standarde primare şi pot fi utilizaţi pentru prepararea titranţilor oxidanţi standard şi pentru standardizarea soluţiilor de agenţi reducători.

Permanganatul de potasiu. Permanganatul de potasiu este un agent de oxidare puternic şi multilateral. El are aplicaţii specifice, în funcţie de

Tabelul 12.1. **Agenți oxidanți utilizați ca standarde și titranți**

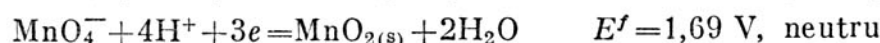
Reactivul	Condiții	Reacția la jumătate	E^{f} [a] volți
$KMnO_4$	Acide	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,5
$KMnO_4$	Neutre	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1,7
$K_2Cr_2O_7$ [b]	Acide	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,3
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ [b]	Acide	$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,4–1,7
$Ce(SO_4)_2$	Acide	$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,4–1,7
H_5IO_6	Slab acide	$IO_6^{5-} + 6H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1,5
KIO_3 [b]	Acide +KBr	$IO_3^- + 6H^- + 2Cl^- + 4e \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+1,2
I_2 [b]	Acide-neutre-bazice	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,6
$KBrO_3$ [b]	Acide	$BrO_3^- + Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$	—
		$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,1
$NaOCl$	Neutre-bazice	$OCl^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + OH^-$	+0,9
$FeCl_3$	Acide	$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,8
H_2O_2	Acide-neutre	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,8

[a] Potențialul va depinde de pH și de celelalte condiții experimentale.
[b] Standarde primare.

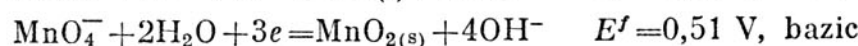
cum este utilizat: în soluții acide, neutre sau alcaline, în care prezintă puteri de oxidare diferite:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^f = 1{,}51\ V;\ [H_3O^+] = 1\ M$$



$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_{2(s)} + 2H_2O \qquad E^f = 1{,}69\ V,\ \text{neutru}$$



$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_{2(s)} + 4OH^- \qquad E^f = 0{,}51\ V,\ \text{bazic}$$

Un alt motiv, pentru utilizarea sa pe scară largă, este faptul că acționează și ca autoindicator. Primul exces de MnO_4^- peste punctul de echivalență, provoacă o colorație roză distinctă. Dezavantajele folosirii ca titrant a $KMnO_4$ constau în faptul că acesta nu este un standard primar și că prepararea soluției provoacă adeseori formarea de MnO_2 solid. Așadar, titrantul trebuie să fie filtrat înainte de utilizare și după perioade lungi de stocare. Deoarece lumina catalizează formarea de MnO_2, este bine ca stocarea să se facă la întuneric și (sau) în sticle brune.

Formarea de MnO_2 este accelerată și de prezența materiilor organice. Din această cauză soluția de $KMnO_4$ trebuie să fie standardizată în mod frecvent. Pentru standardizare se folosesc de obicei acidul oxalic dihidratat ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), oxalatul de sodiu ($Na_2C_2O_4$), tetraoxalatul de potasiu ($KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) sau As_2O_3.

În tabelul 12.2 sînt prezentate cele mai importante aplicații ale titrantului $KMnO_4$. Cele mai uzuale aplicații constau în determinarea Fe, Mn, peroxizilor și ionilor metalici prin formarea de oxalat.

În cazul determinării ferului, se ajustează mai întîi starea de oxidare a acestuia la Fe(II). În acest caz, ionul de clor trebuie să fie absent, deoarece acesta va fi parțial oxidat de către MnO_4^-. Totuși, chiar cea mai bună metodă de dizolvare a minereului de fier și ajustarea stării de oxidare vor introduce în probă ioni de clor. Din această cauză, o altă metodă constă în adăugarea de soluție Mn(II)—H_2SO_4 în proba de Fe(II). Prezența Mn(II) are ca efect

Tabelul 12.2. **Aplicații ale permanganatului de potasiu**

Ionul analizat	Produsul
$KMnO_4$ în soluție acidă:	$MnO_4^- + 8H + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
$H_2C_2O_4$	CO_2
MC_2O_4 unde $M = Mg^{2+}$, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, La^{3+}, Th^{4+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ce^{4+}, Ag^+, Pb^{2+}	CO_2
HNO_2	HNO_3
I^-	ICN (în CN^-)
As^{3+}	AsO_4^{3-}
Br^-	Br_2
Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2O_2	O_2
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}
$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
VO^{2+}	VO_3^-
Mo^{3+}	MoO_4^{2-}
U^{4+}	UO_2^{2+}
Ti^{3+}	Ti^{4+}
Nb^{3+}	Nb^{5+}
$KMnO_4$ în soluție neutră:	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$
Mn^{2+}	MnO_2
$KMnO_4$ în soluție bazică:	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$
IO_3^-	IO_4^-
I^-	IO_4^-
CN^-	CNO^-
SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
HS^-	SO_4^{2-}

reducerea vitezei cu care MnO_4^- oxidează Cl^- și, în acest fel, este minimalizată eroarea datorată clorului. Ajustarea stării de oxidare a fierului se face, de obicei, cu $SnCl_2$ sau cu zinc reducător. De asemenea, se mai pot folosi H_2S, SO_3^{2-} sau Ti(III).

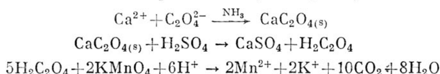
Deși Mn(II) poate fi titrat direct cu $KMnO_4$ în soluție neutră (vezi tabelul 12.2), această metodă nu este utilizată prea des datorită stoechiometriei empirice. Pentru determinarea Mn din piroluzită (MnO_2) sau din oțel, există alte metode mai bune. MnO_2 este redus la Mn(II) cu H_3AsO_3 în exces, în soluție de H_2SO_4, utilizînd KI drept catalizator. După aceea, As(III) rămas este titrat cu $KMnO_4$ standard. În loc de As(III) pot fi utilizate și soluții de Fe(II) sau $H_2C_2O_4$.

Oțelul este dizolvat în HNO_3, apoi se adaugă $NaBiO_3$ care oxidează Mn(II) la MnO_4^-. Excesul de $NaBiO_3$ este filtrat, iar filtratul (MnO_4^-) este tratat cu un exces de soluție de Fe(II). Fe(II) rămas este titrat cu $KMnO_4$ standard.

Metoda folosită pentru determinarea soluțiilor de H_2O_2 implică o titrare directă. Proba este cîntărită cu atenție, acidulată cu H_2SO_4 și titrată cu $KMnO_4$ standard. Sărurile peroxidului sînt tratate în același mod. Pentru a preveni pierderea oxigenului activ, acidularea soluției de peroxid trebuie să se facă cu multă grijă cu o soluție rece de acid sulfuric. Adeseori se adaugă acid boric, astfel încît se formează acidul perboric, mult mai stabil. Aceste

modificări sînt importante în special la determinarea sărurilor peroxidice. Soluțiile peroxidului de hidrogen au o mare importanță în aplicațiile industriale și farmaceutice. În general, aceste soluții se prepară la o concentrație volumică de 10, 20, 40 și 100 (referindu-ne la cantitatea de oxigen produsă), fiecare poate fi determinată prin titrare cu $KMnO_4$.

Unii ioni metalici formează oxalați cu o solubilitate moderată (vezi tabelul 12.2). Întrucît anionul de oxalat este titrat cu ușurință cu $KMnO_4$, această metodă de titrare poate fi, de asemenea, adaptată pentru determinarea ionului metalic. Dacă, de exemplu, se folosește Ca^{2+}, reacțiile sînt următoarele:



$$Ca^{2+}+C_2O_4^{2-} \xrightarrow{NH_3} CaC_2O_{4(s)}$$

$$CaC_2O_{4(s)}+H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4+H_2C_2O_4$$

$$5H_2C_2O_4+2KMnO_4+6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+}+2K^++10CO_2+8H_2O$$

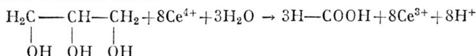
Pentru determinare este necesară o precipitare cantitativă, cum ar fi oxalatul. În mod uzual, aceasta se realizează prin adăugare de $(NH_4)_2C_2O_4$ și NH_3. Precipitatul, care prezintă coprecipitări, este filtrat, spălat, redizolvat cu H_2SO_4, iar $H_2C_2O_4$ titrat cu $KMnO_4$. Această metodă este folosită mai ales la determinarea calciului din săruri și minerale cum ar fi $CaCO_3$. Deși această metodă prezintă o precizie bună, în ultimul timp, calciul este titrat mai ales cu EDTA (vezi cap. 15), deoarece această ultimă metodă este mai rapidă și nu prezintă erori datorate coprecipitării.

Permanganatul de potasiu poate fi utilizat și ca agent oxidant pentru determinarea acizilor poli și hidroxicarboxilici, acidului uric, acidului formic, formaldehidei, acidului ascorbic (vitamina C), polifenolilor și olefinelor. Majoritatea acestor determinări implică, mai curînd, o titrare inversă, decît o metodă de titrare directă.

Titrantul Ceriu (IV). În majoritatea cazurilor, ceriul (IV) este folosit sub formă de sulfat în H_2SO_4. Cele mai bune rezultate se obțin atunci cînd concentrația acidului este de $0,5\,F$ sau mai mare. Ceriul (IV) nu poate fi utilizat în mediile bazice, deoarece precipită sub formă de sare bazică. Deși soluțiile ceriului (IV) au o intensă culoare galbenă, nu sînt folosite în mod obișnuit ca autoindicator. Pentru detectarea punctului de echivalență se folosește un indicator de culoare redox, potențiometria sau alt sistem de determinare.

Soluțiile sulfatului de ceriu au avantajul de a fi făcute dintr-un standard primar, soluțiile sînt extrem de stabile în timp, stabilitatea lor nu este afectată de concentrația de H_2SO_4, iar reacția implică formarea unui singur produs, Ce(III), care este incolor. Ce(IV) poate fi întrebuințat în multe din titrările în care era folosit $KMnO_4$. Multe din aceste aplicații sînt prezentate în tabelul 12.3. Soluțiile titrantului pot fi standardizate cu As_2O_3 (catalizatori acidul osmic sau ionul de iod), oxalatul de sodiu, fierul pur (dizolvat și ajustat la Fe^{2+}) și sulfatul de fier (II) și amoniu. Indicatorii redox de culoare folosiți în mod uzual sînt feroina, 5, 6-dimetilferoina sau acidul *N*-fenilantranilic (v. cap. 11).

Sulfatul de ceriu (IV) se folosește și pentru analiza 1, 2 diolilor. Produșii reacțiilor sînt acidul formic și cetonele, dacă nu există atomi de hidrogen atașați de unul sau de ambii atomi de carbon hidroxilați. De exemplu, glicerina este desfăcută astfel:



$$\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{H_2C}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}+8Ce^{4+}+3H_2O \rightarrow 3H—COOH+8Ce^{3+}+8H^+$$

Tabelul 12.3. **Aplicații analitice ale sulfatului de ceriu (IV)**
Ce (IV) în soluție acidă: $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$

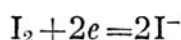
Ionul analizat	Produsul	Ionul analizat	Produsul
$H_2C_2O_4$	CO_2	$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}
Fe^{2+}	Fe^{3+}	U^{4+}	UO_2^{2+}
NO_2^-	NO_3^-	As^{3+}	AsO_4^{3-}
$Cu^+(HCl)$	Cu^{2+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}
Mo^{5+}	MoO_4^{2-}	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-}$
Te^{4+}	TeO^{2-}	Cr^{2+}	Cr^{3+}
Ce^{3+}	Ce^{4+}	VO^{2+}	VO_3^-
H_2O_2	O_2		

De asemenea, sînt desfăcute, în mod cantitativ, unele α și β-dicetone, esterii malonici și acidul malic. În mod obișnuit, în soluția ce conține proba se adaugă Ce(IV) în exces, se încălzește, iar Ce(IV) rămas este titrat cu Fe(II), utilizînd drept indicator feroina.

Bicromatul de potasiu. Bicromatul de potasiu este un agent de oxidare mai slab decît $KMnO_4$ sau Ce(IV). Totuși, el este un standard primar, iar soluțiile sale au o stabilitate de lungă durată în acid, sînt stabile la lumină, stabile în contact cu majoritatea materiilor organice și cu ionul de clor. El este utilizat, în special, în soluții acide. Principalul dezavantaj constă în faptul că, atît reactantul $Cr_2O_7^{2-}$, cît și produsul Cr^{3+} au o culoare intensă: portocalie și, respectiv, verde.

Bicromatul de potasiu este utilizat mai ales pentru analiza fierului (v. tabelul 12.4). Pentru ajustarea stării de oxidare a fierului la 2+ se folosește $SnCl_2$ sau zinc reducător. Ca indicatori pot fi folosiți difenilamino-sulfonatul de sodiu (în prezența H_3PO_4) sau 5, 6-dimetilferoina și acidul *N*-fenilantranilic. Dacă este necesar, soluția de $K_2Cr_2O_7$ poate fi standardizată față de fierul pur.

Halogenii. Foarte folosită în analize este semireacția pentru cuplul reversibil I_2/I^-:



$$I_2 + 2e = 2I^-$$

Potențialul de reducere pentru acest sistem este de circa +0,53 V și ocupă o poziție de mijloc în tabelul potențialelor de reducere. De exemplu,

Tabelul 12.4. **Aplicații analitice ale bicromatului de potasiu**

$K_2Cr_2O_7$ în soluție acidă:
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

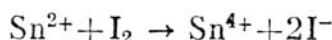
Ionul analizat	Produsul
Fe^{2+}	Fe^{3+}
Cr^{3+} [a]	$Cr_2O_7^{2-}$
ClO_3^- [a]	Cl^-

[a] Titrare indirectă.

I_2 este un agent de oxidare destul de puternic pentru a intra în reacție cu agenții de reducere puternici sau moderați. Pe de altă parte, I^- va reduce agenții de oxidare puternici.

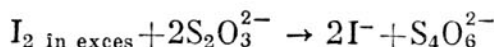
Iodul poate fi utilizat în titrarea directă a agenților reducători. De asemenea, poate fi utilizat, în exces, pentru a reacționa cu proba reducătoare și titrat invers cu o soluție de tiosulfat de sodiu. Ionul de iod este utilizat în cazul reacțiilor cu agenții oxidanți, iar iodul produs este titrat cu tiosulfat de sodiu standard. Reacțiile care descriu aceste trei metode de titrare cunoscute mai ales sub numele de metode iodimetrice (primele două) și metode iodometrice (al treilea caz), sînt următoarele:

Titrarea directă: I_2 este adăugat ca titrant, într-o cantitate stoechiometrică



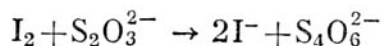
$$Sn^{2+}+I_2 \rightarrow Sn^{4+}+2I^-$$

Titrarea inversă: I_2 este adăugat, în exces, în proba reducătoare și apoi titrat invers



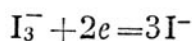
$$I_{2\ \text{în exces}}+2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^-+S_4O_6^{2-}$$

Titrarea indirectă: $2Cu^{2+}+4I^- \rightarrow 2CuI(s)+I_2$



$$I_2+S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^-+S_4O_6^{2-}$$

Ca titrant, iodul este folosit sub forma unei soluții ce conține ioni de iod. În această soluție, iodul este prezent în forma I_3^- și semicelula este în mod corect, scrisă astfel:



$$I_3^-+2e=3I^-$$

Pentru ușurință, în discuțiile din acest capitol se va utiliza I_2.

Deși cuplul I_2/I^- nu implică ionul de hidrogen, utilizarea sa depinde de pH. La un pH mai mare decît 8, iodul prezintă o disproporție ușoară în favoarea I^- și IO_3^-, în timp ce, în soluții acide, ionul de iod este oxidat, de către oxigen, la iod. Oxidarea este catalizată de lumină și de cîțiva ioni metalici. Iodul este destul de volatil, astfel că, pierderile datorate evaporării pot fi apreciabile. Solubilitatea sa este scăzută, dar în prezența ionului de iod solubilitatea este mult sporită, datorită formării anionului I_3^-. Chiar dacă au aceste limite, metodele iodimetrice și iodometrice sînt larg utilizate.

O soluție de iod diluată are o culoare galben-pal și apariția acestei culori chiar în momentul în care iodul este în exces, poate fi folosită ca indicator pentru titrare (după o anumită practică). Totuși, amidonul va suferi cu iodul o reacție ce are ca urmare producerea unui complex de culoare albastru intens. Această culoare este ușor detectată chiar la concentrații foarte mici și, din acest motiv, amidonul este preferat ca indicator.

În tabelul 12.5 sînt prezentați ionii care pot fi determinați printr-o metodă de titrare directă. Chiar dacă cuplul I_2/I^- nu implică ionul de hidrogen, aciditatea soluției trebuie să fie controlată cu grijă. Aceasta deoarece puterea de reducere a ionilor din tabelul 12.5 va depinde de pH. Agenții de mai puternici, cum ar fi Sn^{2+}, SO_2 (sau H_2SO_3), reducere H_2S și $Na_2S_2O_3$ pot fi titrați în soluții acide, în timp ce ceilalți sînt titrați în soluții neutre sau ușor alcaline.

Cu toate că iodul poate fi preparat ca un standard primar, soluțiile sale sînt, în mod obișnuit, standardizate.

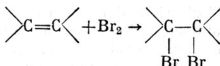
În mod uzual, standardizarea se face față de soluții de As_2O_3 sau $Na_2S_2O_3$, care au fost standardizate față de ionul de iod (derivat din KIO_3/I^- sau $KBrO_3/I^-$.

Tabelul 12.5. **Aplicaţii analitice ale iodului**

Iod (titrare directă): $I_2+2e \leftrightarrows 2I^-$

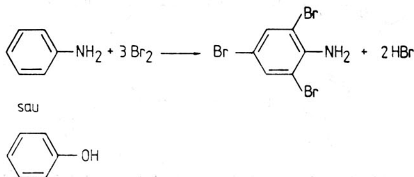
Ionul analizat	Produsul
As^{3+}	AsO_4^{3-}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}
H_2S	S
SO_2	SO_4^{2-}
$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$
N_2H_4	N_2
Sulfură metalică	S

Bromul, adăugat iodului, este foarte folositor în analize. Totuşi, ca agent oxidant, principala sa aplicaţie constă în determinarea grupurilor organice funcţionale. De exemplu, olefinele vor include bromul, în mod stoechiometric, conform reacţiei



În această analiză nu se folosesc clorul sau iodul, datorită reacţiilor de interferenţă colaterale. Reactivitatea olefinelor variază în funcţie de structura lor; acizi Lewis ca $AlBr_3$, Hg(II) şi Ag(I) sînt adeseori folosiţi drept catalizatori.

Fenolii şi aminele aromatice pot fi determinate cu ajutorul reacţiei cu Br_2



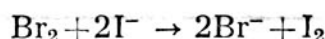
Dacă nu sînt ocupate de alte grupuri, poziţiile *orto* şi *para* sînt bromurate.

Soluţiile de brom nu sînt folosite, datorită reactivităţii compuşilor organici şi naturii corosive şi volatile a bromului. În general, cea mai bună metodă constă în generarea bromului, in situ. Aceasta se realizează prin adăugarea în proba aflată în soluţie, a unei cantităţi de soluţie standard de $KBrO_3$ şi de KBr solidă în exces, care va genera brom prin intermediul reacţiei:



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

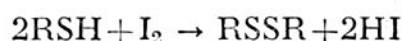
După ce bromurarea este completă, bromul rămas este determinat prin adăugarea de KI.



$$Br_2+2I^- \rightarrow 2Br^-+I_2$$

iar iodul produs este titrat cu o soluţie standard de $Na_2S_2O_3$. Procedeul este repetat, dar fără proba în soluţie, iar diferenţa între cele două rezultate permite calcularea cantităţii de grupuri funcţionale din probă. Bromul poate fi generat şi prin metode electrochimice (vezi cap. 28).

Bromul şi iodul pot fi utilizaţi şi pentru analiza unor compuşi organici ce conţin sulf. De exemplu, în cazul unui mercaptan reacţia cu I_2 este:



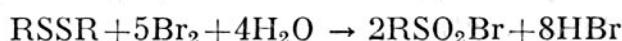
$$2RSH+I_2 \rightarrow RSSR+2HI$$

În acest caz, nu se utilizează o titrare directă. Se adaugă I_2 în exces, iar iodul rămas este titrat cu tiosulfat de sodiu.

Sulfurile dialchilice şi disulfurile sînt determinate prin bromurare, utilizînd procedeul $BrO_3/Br^-/I^-/S_2O_3^{2-}$



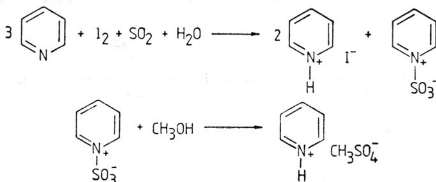
$$R_2S+2Br_2+2H_2O \rightarrow R_2SO_2+4HBr$$



$$RSSR+5Br_2+4H_2O \rightarrow 2RSO_2Br+8HBr$$

Bromul poate fi folosit şi la determinarea sulfamidelor şi a acidului ascorbic, în timp ce iodul poate fi de asemenea folosit pentru acidul ascorbic, compuşii organici trivalenţi care conţin arsen, acidul uric, reactivi de tipul RMgI, în cazul unor metilcetone şi acetaldehide.

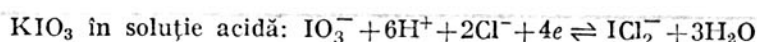
Titrarea Karl Fischer. Reactivul Karl Fischer este un titrant extrem de folositor pentru analiza unor mici cantităţi de apă. Reactivul este un amestec de iod şi bioxid de sulf dizolvat într-un amestec de piridină-metanol. Reacţia cu apa are loc în următorul mod:



Oxidarea bioxidului de sulf (SO_2) prin intermediul I_2, are loc, în prima etapă, numai în prezenţa apei, rezultînd produsul piridină-trioxid de sulf, care, mai departe reacţionează cu metanolul, formînd sulfatul piridin-metanolic (în etapa a doua). Aşadar, raportul reacţiei este un I_2 per H_2O.

Reactivul Karl Fischer reacţionează rapid cu apa şi poate fi utilizat într-un procedeu de titrare directă. Deoarece, chiar în momentul în care este în exces, iodul conferă soluţiei o culoare gălbuie, titrantul poate fi folosit şi ca autoindicator. Totuşi, aprecierea culorii este dificilă şi necesită o practică îndelungată. Pentru detectarea punctului final, o alternativă constă în folosirea unei metode instrumentale, cum ar fi un procedeu amperometric modificat (v. cap. 29).

Tabelul 12.6. **Aplicații analitice ale iodatului de potasiu**



KIO_3 în soluție acidă: $IO_3^- + 6H^+ + 2Cl^- + 4e \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$

Ionul determinat	Produsul	Ionul determinat	Produsul
As^{3+}	AsO_4^{3-}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Sb^{3+}	SbO_4^{3-}	N_2H_4	N_2
$I^-(Cl^-)$	ICl_2^-	CNS^-	$SO_4^{2-} + CN^-$
$I_2(Cl^-)$	ICl_2^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Sn^{2+}	Sn^{4+}	$S_2O_3^{2-}$	SO_4^{2-}
Tl^+	Tl^{3+}	$S_4O_6^{2-}$	SO_4^{2-}
Hg_2Cl_2	$HgCl_2$		

Reactivul metanolic Karl Fischer este instabil și trebuie standardizat în mod frecvent. Un agent mai stabil este preparat prin înlocuirea metanolului cu etilenglicol monometil eter ($CH_3OCH_2CH_2OH$). Ca standarde primare sînt folosite apa pură sau tartratul de sodiu dihidratat dizolvat în metanol. Cu ajutorul titrării Karl Fischer se determină rapid apa de hidratare, apa din solvenții organici, apa absorbită și apa din multe alte probe.

Iodatul de potasiu și bromatul de potasiu. Aceste două săruri sînt standarde primare, sînt agenți oxidanți mai puternici decît iodul, sînt stabile în contact cu materii organice ca hîrtia de filtru, acizi organici și alcooli, iar soluțiile lor sînt stabile pe timp nelimitat. În tabelul 12.6 sînt prezentați ionii care pot fi determinați cu ajutorul iodatului de potasiu. Unele metode necesită un control riguros al acidității, iar în cazul altora, în apropierea punctului de echivalență, viteza de reacție este foarte mică.

12.3. TITRANȚI REDUCĂTORI

Titranții reducători obișnuiți sînt prezentați în tabelul 12.7. Dintre aceștia, cei care sînt standarde primare pot fi folosiți la prepararea soluțiilor standard ale agenților reducători sau pentru standardizarea titranților oxidanți.

Metode iodometrice. În cadrul acestor metode, un agent oxidant este tratat cu un mare exces de ioni de iod în soluție acidă sau neutră. Oxidantul este redus, în mod cantitativ, eliberînd o cantitate echivalentă de iod, care este titrată cu o soluție standard de tiosulfat de sodiu. Tipurile de agenți de oxidare care pot fi determinați în acest mod, sînt prezentate pe scurt în tabelul 12.8.

Ca indicator se folosește, de obicei amidonul. Totuși, înainte de a fi adăugat, iodul este tratat cu tiosulfat pînă cînd culoarea brună trece într-o culoare galbenă. În acest punct, cînd se adaugă amidonul, a rămas numai o mică cantitate de iod liber și după adăugarea în continuare a tiosulfatului se observă o virare a culorii, de la albastru la incolor. Pentru detectarea punctului de echivalență pot fi folosite și unele metode instrumentale. În cazul metodelor iodometrice este importantă stoechiometria reacției dintre $I_2 - S_2O_3^{2-}$ precum și manipularea soluției de $S_2O_3^{2-}$.

Tabelul 12.7. **Listă cu agenţii reducători utilizaţi ca standarde şi titranţi**

Reactivul	Condiţii	Reacţia la jumătate	$E^{a)}$ (volţi)
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ [b]	Acide	$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,8
Fe [b]	Acide	$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,8
$FeSO_4$	Acide	$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,8
As_2O_3 [b]	Acide	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows H_3AsO_3 + H_2O$	+0,6
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Neutre	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,1
Cr^{2+} (preparat)	Acide	$Cr^{3+} + 1e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,4
Ti^{3+} (preparat)	Acide	$Ti^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	+0,1
KI [b]	Acide-neutre-bazice	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,6
$K_4Fe(CN)_6$ [b]	Acide	$Fe(CN)_6^{3-} + 1e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0,4
$Na_2C_2O_4$ [b]	Slab acide-neutre	$2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2+}$	−0,5
$SnCl_2$	Acide	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,1
H_2S	Acide	$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	+0,1

[a] Potenţialul va depinde de *p*H şi de celelalte condiţii experimentale.
[b] Procurat sub formă de standard primar.

Tabelul 12.8. **Aplicaţii analitice ale titranţilor reducători**

Iod (titrare indirectă)

Reacţia: $2I^- + (\text{oxidant}) \rightleftharpoons I_2 + (\text{produs})$
Titrare: $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Ionul analizat	Produsul	Ionul analizat	Produsul
IO_4^-	I_2	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$
IO_3^-	I_2	MnO_4^-	Mn^{2+}
BrO_3^-	Br^-	Ce^{4+}	Ce^{3+}
ClO_3^-	Cl^-	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}
HClO	Cl^-	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Cl_2	Cl^-	Cu^{2+}	Cu^+
Br_2	Br^-	O_3	O_2
I^-	I_2	H_2O_2	H_2O
NO_2^-	NO	MnO_2	Mn^{2+}
AsO_4^{3-}	AsO_3	Cromaţi metalici	Cr^{3+}
SbO_4^{4-}	SbO_3		

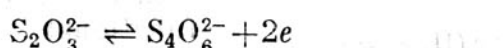
Cr (II) în soluţie acidă: $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e$

Ionul analizat	Produsul
Cu^{2+}	Cu
Fe^{3+}	Fe^{2+}

Ti (III) în soluţie acidă: $Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + e$

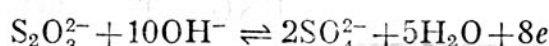
Ionul analizat	Produsul
Fe^{3+}	Fe^{2+}

Stoechiometria se bazează pe transformarea tiosulfatului în tetrationat, conform reacției:



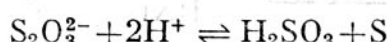
$$S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e$$

cu condiția ca, în timpul titrării iodului, soluția să fie neutră sau slab acidă. Dacă soluția este prea alcalină, se va forma o cantitate de sulfat:



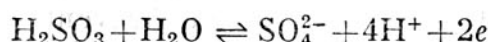
$$S_2O_3^{2-} + 10OH^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e$$

În soluție acidă, descompunerea are loc prin intermediul reacției:



$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 + S$$

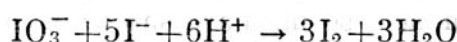
și, deși acidul sulfuros reacționează cu iodul, în comparație cu reacția tiosulfatului, stoechiometria este diferită:



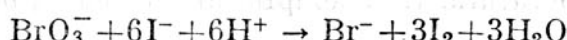
$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$$

Tiosulfatul de sodiu, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, este obținut cu ușurință, în stare foarte pură, respectîndu-se conținutul de tiosulfat.

Totuși, conținutul exact de apă este incert. Din această cauză, utilizarea sa ca standard primar este improprie și soluțiile de tiosulfat trebuie să fie standardizate. În mod obișnuit, standardizarea se face cu iodat de potasiu sau cu bromat de potasiu. Pentru aceasta, se ia o probă dintr-una din aceste două săruri, se cîntărește cu grijă, se dizolvă în apă, se acidulează cu H_2SO_4 și se adaugă KI în exces.



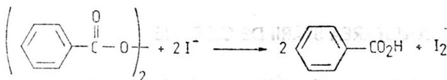
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$



$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

Cantitatea stoechiometrică de I_2 pus în libertate este titrată cu o soluție de $Na_2S_2O_3$, utilizîndu-se ca indicator amidonul. Pentru standardizare se mai pot folosi dicromatul de potasiu, cuprul metalic pur, iodul pur, o soluție standard de $KMnO_4$ și sulfatul ceric, dar acestea nu oferă nici un avantaj în plus, față de KIO_3 sau $KBrO_3$.

Ionul de iod este util în cazul analizei peroxizilor organici care includ peracizi, diacid și dialchil peroxizi și alchil hidroperoxizi. Pentru peroxidul de benzoil, reacția este următoarea:



Iodul pus în libertate este titrat cu o soluție standard de tiosulfat.

Alți titranți reducători. Ca titranți pot fi de asemenea folosiți Ti(III), Cr(II) și Sn(II), care sînt agenți reducători puternici. Cu toate acestea, utilizarea lor în practică este dificilă, datorită faptului că reacționează foarte ușor cu oxigenul. Soluțiile trebuiesc depozitate și folosite în atmosferă de azot. În plus, trebuie să fie standardizate foarte des. În majoritatea cazurilor, ele se prepară chiar înainte de a fi utilizate. Datorită acestor motive, acești titranți nu sînt folosiți decît în cazuri speciale.

Titanul (III) și cromul (II) pot fi utilizați pentru analiza grupărilor: nitro, nitrozo și azo și esterilor nitrați. În cadrul acestor procedee, principalele

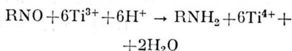
Tabelul 12.9. **Aplicaţiile analitice ale fierului (II)**

Reacţia: oxidant + Fe (II)$_{exces}$ → produs + Fe (III)
Titrarea: Fe (II)$_{exces}$ + titrant oxidant → Fe (III) + produs de titrare

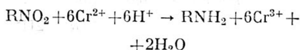
Ionul analizat	Produsul
ClO_3^-	Cl^-
NO_3^-	NO
H_2O_2	H_2O
VO_3^-	VO^{2+}
Ce^{4+}	Ce^{3+}
MnO_4^-	Mn^{2+}
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}

dificultăţi constau în stoechiometria, viteza de reacţie şi reactivitatea grupurilor funcţionale.

Pentru grupările nitrozo şi nitro, reacţiile sînt:



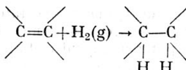
$$RNO + 6Ti^{3+} + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O$$



$$RNO_2 + 6Cr^{2+} + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + 6Cr^{3+} + 2H_2O$$

Un alt agent reducător, utilizat destul de frecvent, dar nu ca titrant, este o soluţie de Fe(II). În mod obişnuit, în oxidant se adaugă, în exces, soluţia de Fe(II), iar Fe(II) rămas este titrat cu un titrant oxidant standard. În tabelul 12.9 sînt prezentaţi cîţiva oxidanţi care pot fi determinaţi prin această metodă.

Pentru analiză sînt folosite şi alte condiţii reducătoare, de exemplu pentru a se obţine un produs gazos sau utilizîndu-se un reactant în stare gazoasă. Analiza este cantitativă prin măsurarea volumului reactantului sau produsului. De asemenea, se măsoară sau se menţin constante atît presiunea, cît şi temperatura. De exemplu, hidrogenarea poate fi folosită pentru nesaturare:



Pot fi determinate şi alte grupări cu legături multiple cum ar fi: acetilenele, compuşii aromatici, grupările azo, acizii nesaturaţi şi dienele conjugate. De obicei, se folosesc drept catalizatori Pt, Pd sau Ni.

12.4. AJUSTAREA STĂRII DE OXIDARE

Ajustarea la o stare de oxidare mai scăzută. Aşa după cum s-a subliniat anterior, înainte de a fi titrată cu un agent oxidant, proba trebuie să fie redusă la o stare de oxidare mai scăzută. În acest sens, după dizolvarea probei, în soluţie se adaugă, de obicei, agent reducător în exces, care va micşora starea de oxidare a probei. Totuşi, excesul agentului reducător trebuie să fie înlăturat deoarece poate reacţiona cu titrantul oxidant.

În tabelul 12.10 sînt prezentate cîteva dintre cele mai des întîlnite sisteme (reducători metalici şi compuşi) utilizate pentru ajustarea probei la o stare de oxidare mai scăzută.

În tabel se prezintă şi metoda de îndepărtare a excesului de reactiv. Întrucît reacţia cu proba este o reacţie redox obişnuită, prin compararea potenţialului de reducere aproximativ al sistemului există posibilitatea să se

Tabelul 12.10. **Condiții reducătoare**

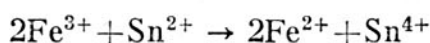
Agent reducător	Potențial de reducere aproximat[a] (volți)	Condiții pentru îndepărtarea excesului
Ag	+0,8	Filtrare
Bi	+0,3	Filtrare
Na_2SO_3 sau SO_2	+0,2	Fierbere în acid
$NH_2OH \cdot HCl$	—	—
$SnCl_2$	+0,15	Oxidare cu $HgCl_2$
H_2S	+0,14	Fierbere
$Na_2S_2O_4$	—	Fierbere
Pb	−0,13	Filtrare
Cd	−0,4	Filtrare
Zn	−0,77	Filtrare

[a] Depinde de condițiile experimentale.

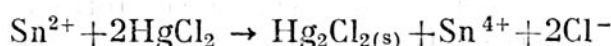
anticipeze dacă reacția poate să aibă loc. Dintre agenții prezentați în tabelul 12.10, zincul asigură cele mai puternice condiții reducătoare.

Clorhidratul de hidroxilamină și $SnCl_2$ sînt doi compuși utilizați în special pentru reducerea Fe(III) la Fe(II). Clorhidratul de hidroxilamină poate fi utilizat de asemenea și la reducerea Cu(II) la Cu(I). În cadrul procedeelor de titrare, $NH_2OH \cdot HCl$ trebuie să fie îndepărtat, deoarece este un agent reducător de tărie medie. Întrucît îndepărtarea lui se face destul de greu, clorhidratul de hidroxilamină nu este utilizat în mod frecvent în cadrul procedeelor de titrare. Totuși, el poate fi utilizat în cadrul procedeelor care necesită ajustarea stării de oxidare a Fe și Cu, cu condiția ca excesul de $NH_2OH \cdot HCl$ să poată fi tolerat.

Spre deosebire de acesta, $SnCl_2$ este îndepărtată prin adăugarea de $HgCl_2$. Reacțiile prin care fierul este redus, sînt:

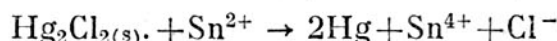


$$2Fe^{3+} + \underset{\text{exces}}{Sn^{2+}} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$



$$Sn^{2+} + \underset{\text{exces}}{2HgCl_2} \rightarrow Hg_2Cl_{2(s)} + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

Clorura mercuroasă este destul de insolubilă, astfel încît nu interferează în titrarea Fe(II) cu un titrant oxidant. Dacă există o mare cantitate de $SnCl_2$ în exces, este posibilă altă reacție:



$$Hg_2Cl_{2(s)} + Sn^{2+} \rightarrow 2Hg + Sn^{4+} + Cl^-$$

Această reacție este indicată de formarea unui precipitat de culoare gri sau neagră. Dacă se utilizează ca titrant permanganatul sau dicromatul, mercurul va interfera. Deși nu este indicat, reacția $SnCl_2$ cu Fe(III) se execută într-o soluție de HCl și, în acest caz, la alegerea titrantului oxidant, trebuie să se ia în considerație prezența clorului.

Reducători metalici. Reducătorii metalici sînt foarte diverși, ușor de utilizat și de îndepărtat din sistem, putînd fi utilizați atît pentru prepararea titranților, cît și pentru ajustarea stării de oxidare a probelor. Acești reducători sînt prezentați în tabelul 12.11. Ei pot fi utilizați sub formă de metale libere sau sub formă de amalgame (Zn—Hg și Ag—Hg). În ambele cazuri

Tabelul 12.11. **Reducători metalici**

Ionul metalic	Produsul reacției Zn(H_2SO_4)	Ag(HCl)
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{2+}
Ti^{4+}	Ti^{3+}	Nu reacționează
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{2+}	Cr^{3+}
MnO_4^-	Mn^{2+}	Mn^{2+}
MoO_4^{2-}	Mo^{3+}	Mo^{5+}
VO_3^-	V^{2+}	VO^{2+}
UO_2^{2+}	U^{3+} și U^{4+}	U^{4+}
Cu^{2+}	Cu^0	Cu^+ (sub formă de clorocomplex)
Ag^+	Ag^0	Nu reacționează
Al^{3+}	Nu reacționează	Nu reacționează

sînt folosiți în aceleași aplicații, totuși, amalgamele realizează o reducere completă cu mai puțin metal (deci acționează mai rapid), pot fi utilizate în mod repetat și nu necesită o titrare martor. (În funcție de calitatea zincului, reducătorul Jones poate introduce Fe în probă). În tabelul 12.11 este inclusă și o comparație a diferitelor metale amalgamate.

Procedeul implică umplerea unui tub de sticlă cu alice de metal amalgamat și trecerea probei (acidulată în mod obișnuit cu HCl sau H_2SO_4), prin coloană cu o viteză care să nu depășească 25 ml/minut. Pentru spălarea probei, prin coloană se trece o soluție acidă și se colectează tot efluentul.

Amalgamul de zinc. Amalgamul de zinc este un reducător puternic. El poate fi utilizat și pentru prepararea soluțiilor de Ti(II) sau Cr(II), ambele folosite ca titranți reducători. Zincul reducător va scoate din soluție ionii de Cu^{2+} și Ag^+, deoarece aceștia sînt reduși la metal.

Acidul azotic nu trebuie să fie prezent, întrucît va fi redus la NH_2OH, care va reacționa cu titranți oxidanți. De asemenea, trebuie să lipsească unele substanțe organice și acetații. Îndepărtarea acestora se realizează prin încălzirea probei cu vapori de H_2SO_4, înainte de a fi trecută prin reducător.

Multe din produsele reducerii cu Zn prezentate în tabelul 12.11, sînt foarte reactive; de exemplu, Ti(III) și Cr(II). Acestea sînt colectate sub atmosferă de N_2 sau trecute într-o soluție intermediară. În mod obișnuit, ca soluție intermediară se folosește o soluție de Fe(III). De exemplu, în cazul determinării Ti, o soluție de Ti este trecută prin reducător, direct într-o soluție de Fe(III). Ti(III) reduce în mod stoechiometric Fe(III) la Fe(II), care este apoi titrat cu un titrant oxidant adecvat. După cum se poate observa Ti(III), foarte reactiv, nu este izolat niciodată.

Argintul reducător. În tabelul 12.11, argintul reducător este comparat cu zincul reducător și se poate trage concluzia că este mai slab decît acesta. Întrucît argintul este acoperit în mod obișnuit cu AgCl, ca mediu acid se folosește HCl, în loc de H_2SO_4.

Ajustarea la o stare de oxidare superioară. Înainte de titrarea cu un agent reducător, starea de oxidare trebuie să fie ajustată în mod cantitativ, la un nivel superior. Acest fapt se realizează odată cu dizolvarea probei sau după ce aceasta este pusă în soluție. Pentru dizolvarea probei, în multe

Tabelul 12.12. **Condiții oxidante**

Agent oxidant	Potențial de reducere aproximat[a] (volți)	Condiții pentru îndepărtarea excesului
O_3	2,1	Fierbere, se descompune
$K_2S_2O_8$	2,0	Fierbere, se descompune la SO_4^{2-} $-SO_3$
H_2O_2	1,8	Fierbere, se descompune
PbO_2 (s)	1,5	Filtrare
$NaBiO_3$ (s)		Filtrare
$KClO_3$	1,5	Fierbere, se descompune în prezența acidului
$KMnO_4$	1,5	Adăugare de NaN_3 sau fierbere cu adăugare de HCl sau $NaNO_2$
$HClO_4$ (fierbinte, concentrat)	1,4	Se răcește și se diluează cu apă
KIO_3	1,2	Precipitat sub formă de $Hg_5(IO_6)_2$

[a] Potențialul de reducere depinde de condițiile experimentale.

cazuri sînt necesare condiții oxidante. În consecință, în timpul dizolvării se mărește starea de oxidare. În cel de al doilea caz, după ce proba este pusă în soluție se adaugă agent oxidant în exces, avînd loc o reacție de oxidare. Cantitatea de agent oxidant rămasă trebuie să fie îndepărtată printr-o metodă oarecare, deoarece ar putea intra în reacție cu titrantul reducător.

În tabelul 12.12 rînt prezentate cîteva din cele mai comune condiții de oxidare folosite la ajustarea stării de oxidare. În general, un sistem este ajustat la starea sa de oxidare superioară stabilă. De asemenea, în tabel sînt date potențialele de reducere aproximative și metodele folosite pentru îndepărtarea excesului de agent oxidant.

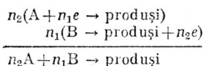
Rezumat. Trecînd în revistă metodele prezentate în tabelele de la 12.1 la 12.9 se poate spune că nu sînt prezentate cu exactitate toate condițiile experimentale. În multe cazuri, sînt necesari catalizatori, temperaturi ridicate, un control riguros al concentrației de acid sau de bază sau alte condiții experimentale speciale. Adeseori este implicată și o titrare inversă.

12.5. CALCULE

În cazul reacțiilor redox, calculele necesită o reacție și coeficienți de reacție echilibrați, care se obțin prin compensarea electronilor pierduți și cîștigați.

După ce se stabilește acest fapt, modul de lucru este la fel ca și în cazul calculelor privind neutralizarea (v. cap. 3 și 7). Spre deosebire de reacțiile de neutralizare, adeseori reacțiile redox implică coeficienți mai complecși.

În reacțiile redox, coeficientul de reacție, a/b, este determinat prin compensarea electronilor. Așa cum s-a stabilit în cap. 3, a se referă la probă, iar b la titrant. În forma generală, coeficienții a și b sînt ilustrați în cele ce urmează:

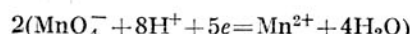


$$\begin{array}{l} n_2(A + n_1 e \rightarrow \text{produși}) \\ \quad n_1(B \rightarrow \text{produși} + n_2 e) \\ \hline n_2A + n_1B \rightarrow \text{produși} \end{array}$$

Dacă A este titrantul și B este proba, coeficientul de reacție (a/b) este n_1/n_2. O dificultate în plus constă în faptul că valorile n_2 și n_1 trebuie să fie exprimate pe bază de ioni sau molecule.

Deși se pot utiliza și unități normale, în calcule se folosesc unități formulare, datorită similitudinii cu neutralizarea și fiindcă în calculele cu constante de echilibru sînt necesare unități molare (formulare). Înainte de a trece la calculelele din acest capitol, trebuie revăzute calculele din cap. 3.

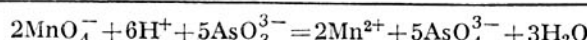
Exemplul 12.1. Pentru determinarea conținutului de fier din minereul de fier a fost preparată o soluție de $KMnO_4$ care a fost standardizată prin titrarea unei probe de As_2O_3 uscat cîntărind 0,2112 g, dizolvată într-o soluție acidă. Știind că sînt necesari 36,42 ml de titrant, să se calculeze formularitatea soluției de $KMnO_4$.



$$2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O)$$



$$5(AsO_3^{3-} + H_2O = AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e)$$



$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5AsO_3^{3-} = 2Mn^{2+} + 5AsO_4^{3-} + 3H_2O$$

Conform reacției echilibrate, coeficientul de reacție stabilit este de 5/2. Totuși, arseniul fiind cîntărit sub formă de As_2O_3 și deoarece dintr-o moleculă de As_2O_3 rezultă doi ioni de AsO_3^{3-} conform reacției:



$$As_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2AsO_3^{3-} + 6H^+$$

coeficientul de reacție bazat pe As_2O_3 trebuie să fie 5/4.

Într-adevăr, doi AsO_3^{3-} reprezintă un As_2O_3, coeficientul este $5/2 \times 1/2$ sau 5/4.

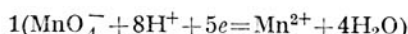
Formularitatea se calculează prin:

$$\text{masa } As_2O_3 = ml_{KMnO_4} \times F_{KMnO_4} \times \text{coeficientul de reacție} \times As_2O_3$$

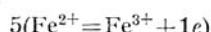
$$211{,}2 \text{ mg} = 36{,}42 \text{ ml} \times F_{KMnO_4} \times 5/4 \times 197{,}8 \text{ mg/mol}$$

$$F_{KMnO_4} = 0{,}02346\ F.$$

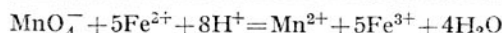
Exemplul 12.2. O probă de minereu de fier (0,5598 g) a fost topită cu $K_2S_2O_7$ într-un creuzet de porțelan pe un arzător meeker (timp de 1 oră) și, după răcire, a fost dizolvată în apă. Fe(III) a fost redus la Fe(II) prin trecerea unei soluții acidulate (cu H_2SO_4) printr-un reducător de zinc. După ajustarea acidității efluentului, fierul (II) a fost titrat cu soluția de $KMNO_4$ din exemplul 12.1. Pentru atingerea punctului de echivalență au fost necesari 36,42 ml. Să se calculeze conținutul de fier din probă, sub formă de % Fe_2O_3.



$$1(MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O)$$



$$5(Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e)$$



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Conform reacției echilibrate, coeficientul de reacție este de 5/1.
Așadar:

$$Fe, \% = \frac{ml_{KMnO_4} \times F_{KMnO_4} \times \text{coeficientul de reacție} \times Fe \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$Fe, \% = \frac{36{,}42 \text{ ml} \times 0{,}02346 \text{ mmoli/ml} \times 5/1 \times 55{,}85 \text{ mg/mmol} \times 100}{559{,}8 \text{ mg}} = 42{,}62\,\%$$

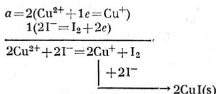
Dacă se calculează conținutul de Fe_2O_3, coeficientul de reacție trebuie să fie schimbat. Din fiecare Fe_2O_3 rezultă 2Fe, deci coeficientul este $5/1 \times 1/2$ sau 5/2.
Deci:

$$Fe_2O_3, \% = \frac{36{,}42 \text{ ml} \times 0{,}02346 \text{ mmoli/ml} \times 5/2 \times 143{,}7 \text{ mg/mmol} \times 100}{559{,}8 \text{ mg}}$$

$$Fe_2O_3, \% = 54{,}83\,\%$$

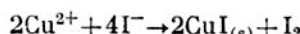
Exemplul 12.3. O probă de sîrmă de Cu pur cîntărind 0,1105 g este dizolvată (în HNO_3 la fierbere) și se adaugă KI în exces. Iodul eliberat este titrat pînă la punctul de echivalență marcat de amidon, cu 39,42 ml de soluție de tiosulfat. O probă de minereu de Cu cîntărind 0,2129 g a fost titrată în același mod, fiind necesari 28,42 ml de tiosulfat. Să se calculeze conținutul de Cu din minereu, în procente.

Reacțiile sînt:



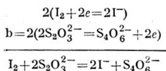
$$a=2(Cu^{2+}+1e=Cu^{+})$$
$$1(2I^{-}=I_2+2e)$$
$$2Cu^{2+}+2I^{-}=2Cu^{+}+I_2$$
$$+2I^{-} \rightarrow 2CuI(s)$$

În prezența unui exces de iod, cuprul (I) formează o iodură insolubilă. Așadar, pentru echilibrare, în ambele părți ale reacției se adaugă doi ioni de iod:



$$2Cu^{2+}+4I^{-}\rightarrow 2CuI_{(s)}+I_2$$

Pentru titrare, reacția este:



$$2(I_2+2e=2I^{-})$$
$$b=2(2S_2O_3^{2-}=S_4O_6^{2-}+2e)$$
$$I_2+2S_2O_3^{2-}=2I^{-}+S_4O_6^{2-}$$

Coeficientul de reacție este 2/2. În consecință:

$$\text{masa Cu}=ml_{S_2O_3^{2-}}\times F_{S_2O_3^{2-}}\times \text{coeficientul de reacție}\times Cu$$

$$110{,}5\ mg=39{,}42\ ml\times F_{S_2O_3^{2-}}\times 2/2\times 63{,}54\ mg/mmol$$

$$F_{S_2O_3^{2-}}=0{,}04411\ F$$

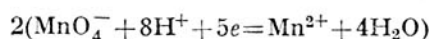
$$Cu,\ \%=\frac{ml_{S_2O_3^{2-}}\times F_{S_2O_3^{2-}}\times \text{coeficientul de reacție}\times Cu\times 100}{\text{masa probei}}$$

$$Cu,\ \%=\frac{28{,}42\ ml\times 0{,}04411\ mmoli/ml\times 2/2\times 63{,}54\ mg/mmol\times 100}{212{,}9\ mg}$$

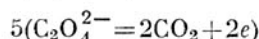
$$Cu\,\%=37{,}41\,\%$$

Exemplul 12.4. În laboratoarele clinice, calciul din sînge sau din urină poate fi determinat printr-o titrare redox. În principiu, etapele metodei constau în precipitarea Ca(II) sub formă de CaC_2O_4, filtrarea, redizolvarea și titrarea $C_2O_4^{2-}$ cu MnO_4^{-} într-o soluție puternic acidă.

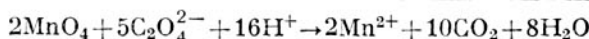
O probă de urină (colectată în 24 de ore) a fost evaporată cu grijă pînă la un volum mai mic și tratată în mod adecvat, pentru izolarea CaC_2O_4. CaC_2O_4 a fost titrat cu $KMnO_4$ 0,08554 *F*, fiind necesari 27,50 ml pentru atingerea punctului de echivalență. Să se calculeze conținutul de Ca eliminat în 24 de ore, în mg.



$$2(MnO_4^{-}+8H^{+}+5e=Mn^{2+}+4H_2O)$$



$$5(C_2O_4^{2-}=2CO_2+2e)$$



$$2MnO_4+5C_2O_4^{2-}+16H^{+}\rightarrow 2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$$

$$\text{masa Ca}=ml_{KMnO_4}\times F_{KMnO_4}\times \text{coeficientul de reacție}\times Ca$$

$$mg\ Ca=27{,}50\ ml\times 0{,}08554\ mmoli/ml\times 5/2\times 40{,}08\ mg/mmol=235{,}7\ mg.$$

Deoarece proba originală a fost colectată într-o perioada de 24 ore, conținutul de calciu este de 235,7 mg/24 ore. Un adult normal, supus unui regim alimentar normal, elimină, prin urină 100 – 300 mg de Ca în 24 ore.

Exemplul 12.5. Una din cele mai importante analize privind mediul înconjurător, efectuate atît pentru evaluarea apelor tratate cît și a celor poluate, este determinarea materialului oxidabil din apă.

Materialul oxidabil poate fi organic, anorganic sau de ambele feluri, în funcție de proba de apă analizată. Un procedeu utilizat de mult timp constă în măsurarea consumului soluției de titrant oxidant ($KMnO_4$) în anumite condiții date. Deși este un procedeu utilizat pe scară largă, de mult timp, mulți poluanți industriali nu pot fi determinați deoarece oxidarea care are loc nu este cantitativă. În mod uzual, rezultatele sînt raportate în unități de mg $KMnO_4$/litri de apă (consumul de permanganat).

Într-un balon Erlenmeyer, echipat cu un condensator s-au amestecat o probă de apă de 100 ml, 5 ml de H_2SO_4 25 % și 15,00 ml de $KMnO_4$ 0,002410 *F*. Amestecul a fost adus la punctul de fierbere și a fost fiert încet, timp de exact 10 minute. Apoi, în soluția fierbinte s-au adăugat 15,00 ml de soluție de acid oxalic 0,005084 *F*, iar excesul de acid oxalic a fost titrat invers cu 5,14 ml de $KMnO_4$ 0,002110 *F*. Punctul final a fost marcat printr-o culoare roză persistentă. Să se calculeze cîte mg de $KMnO_4$ au fost consumate per litru de apă.

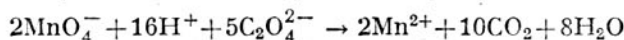
$$\text{mg } KMnO_4 \text{ adăugate} = \text{ml}_{KMnO_4} \times F_{KMnO_4} \times KMnO_4$$

$$\text{mg } KMnO_4 \text{ adăugate} = 15{,}00 \text{ ml} \times 0{,}002410 \text{ mmoli/ml} \times 158 \text{ mg/mmol} = 5{,}711 \text{ mg}$$

$$\text{mg } KMnO_4 \text{ rămase} = (\text{ml}_{H_2C_2O_4} \times F_{H_2C_2O_4} - \text{ml}_{KMnO_4} \times F_{KMnO_4} \times \text{coeficientul de reacție}) \times$$

$$\times \text{coeficientul de reacție} \times KMnO_4$$

Coeficienții de reacție sînt determinați din reacția:



$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

$$\text{mg } KMnO_4 \text{ rămase} = (15{,}00 \text{ ml} \times 0{,}005084\, F - 5{,}14 \text{ ml} \times 0{,}002110\, F \times 5/2) \times 2/5 \times$$

$$\times 158 \text{ mg/mmol}$$

$$\text{mg } KMnO_4 \text{ rămase} = 3{,}106 \text{ mg}$$

$$5{,}711 \text{ mg} - 3{,}106 \text{ mg} = 2{,}605 \text{ mg } KMnO_4/100 \text{ ml } H_2O = 26{,}05 \text{ mg } KMnO_4/\text{litrul } H_2O$$

Exemplul 12.6. Să se calculeze procentul de acid metacrilic dintr-un butoi de acid metacrilic [$CH_2{=}C(CH_3)COOH$] (masa moleculară 86,09) care va fi utilizat la prepararea unui polimer pe bază de metacrilat.

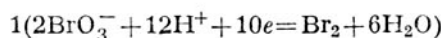
Prelevarea probelor de lichid din butoi s-a făcut în mod statistic. Din această cantitate s-a cîntărit o probă de 0,2100 g și s-a dizolvat în apă (în funcție de solubilitatea probei se pot utiliza și alți solvenți).

S-a luat apoi un balon de bromurare și s-au introdus 25,00 ml de soluție standard de $KBrO_3$ care conține KBr în exces (în mod ideal BrO_3^- trebuie să fie cu 10—15 % în exces peste conținutul de olefină). Apoi s-a introdus o cantitate de H_2SO_4 și proba dizolvată.

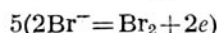
Vasul în care a fost proba s-a clătit de cîteva ori, apa de spălare fiind introdusă tot în balonul de bromurare. Bromul este produs cînd sistemul este acidulat. Balonul este înfășurat într-o cîrpă de culoare închisă sau plasat în întuneric, fiind apoi agitat timp de cel puțin 7 minute. (Timpul de reacție este în funcție de proba analizată). Se adaugă apoi o soluție de NaCl—KI. Pentru iodul eliberat au fost necesari 16,14 ml de $Na_2S_2O_3$ 0,1951 *F* (punct final marcat de amidon).

Se repetă apoi întreg procedeul, fără a se mai introduce proba în balonul de bromurare. În acest caz au fost necesari 40,42 ml de titrant $Na_2S_2O_3$.

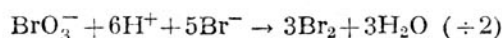
Reacțiile sînt:



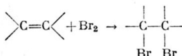
$$1(2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O)$$



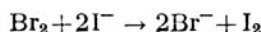
$$5(2Br^- = Br_2 + 2e)$$



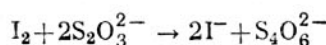
$$BrO_3^- + 6H^+ + 5Br^- \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O \quad (\div 2)$$



$$>C{=}C< + Br_2 \rightarrow -\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\underset{Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$



$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\% \; CH_2{=}C(CH_3)COOH =$$

$$= \frac{(ml_{S_2O_3^{2-}} \times F_{S_2O_3^{2-}} - ml_{S_2O_3^{2-}} \times F_{S_2O_3^{2-}}) \times \text{coef. de reacție} \times CH_2{=}C(CH_3)COOH \times 100}{\text{masa probei}}$$

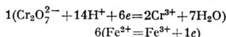
$$\% \; CH_2{=}C(CH_3)CO_2H =$$

$$= \frac{(40{,}42 \text{ ml} \times 0{,}1951/\text{mmoli/ml} - 16{,}14 \text{ ml} \times 0{,}1951 \text{ mmoli/ml}) \times 1/2 \times 86{,}09 \text{ mg/mmol} \times 100}{210{,}0 \text{ mg}}$$

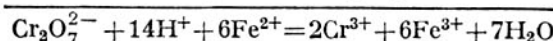
$$CH_2{=}C(CH_3)COOH \,\% = 97{,}10\,\%$$

Exemplul 12.7. Conținutul de crom dintr-un minereu poate fi determinat prin dizolvarea minereului de crom și oxidarea cromului la crom (VI). După acidularea soluției (se formează $Cr_2O_7^{2-}$) se adaugă o soluție standard de fier (II) în exces, iar excesul este titrat cu o soluție standard de $K_2Cr_2O_7$.

O probă de minereu cîntărind 0,2801 g este tratată așa cum s-a arătat mai sus. Se adaugă exact 75,00 ml de $FeSO_4$ 0,1010 F, iar pentru titrarea inversă sînt necesari 16,85 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,02507 F. Să se calculeze conținutul de Cr din probă, în procente:



$$1(Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O)$$
$$6(Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1e)$$



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Așadar

$$\% \, Cr = \frac{(\text{mmoli luați} - \text{mmoli aflați} \times \text{coeficient de reacție}) \times \text{coef. de reacție} \times Cr \times 100}{\text{masa probei, mg}}$$

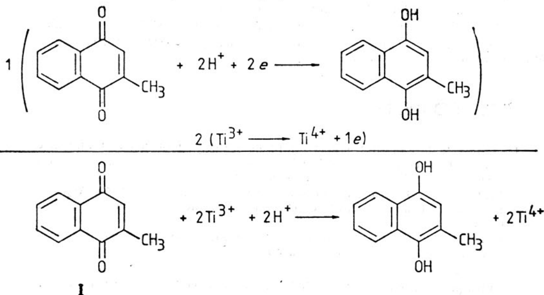
$$\% Cr = \frac{(ml_{Fe^{2+}} \times F_{Fe^{2+}} - ml_{Cr_2O_7^{2-}} \times F_{Cr_2O_7^{2-}} \times 6/1) \times 2/6 \times 52{,}00 \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$\% \, Cr = \frac{(75{,}00 \text{ ml} \times 0{,}1010 \text{ mmoli/ml} - 16{,}85 \text{ ml} \times 0{,}02507 \text{ mmoli/ml} \times 6/1) \times 2/6 \times 52 \text{mg/mol} \times 100}{280{,}1 \text{ mg}}$$

$$Cr \; \% = 31{,}19\,\%$$

Exemplul 12.8. Menadiona (2-metil-1, 4 naftochinona) **(I)**, utilizată în tratamentul hipoprotrombinemiei și în aplicații veterinare, poate fi determinată prin titrare directă cu Ti(III).

O probă de 0,214 g este dizolvată într-un amestec de 3 : 2 $CH_3COOH : CH_3CH_2OH$. Se adaugă carbonat de sodiu anhidru și tartrat de sodiu, apoi menadiona este titrată cu o soluție de $TiCl_3$ în atmosferă de N_2 sau CO_2. Să se calculeze puritatea probei, în procente, dacă pentru titrare sînt necesari 32,13 ml de $TiCl_3$ 0,7573 F.



$$\% \text{ Menadiona} = \frac{ml_{Ti^{3+}} \times F_{Ti^{3+}} \times \text{coef. de reacție} \times C_{11}H_8O_2 \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$\% \text{ Menadiona} = \frac{32{,}12 \text{ ml} \times 0{,}7573 \text{ mmoli/ml} \times 1/2 \times 172{,}2 \text{ mg/mmol} \times 100}{211{,}4 \text{ mg}}$$

$$\% \text{ Menadiona} = 99{,}05\ \%.$$

12.6. ÎNTREBĂRI

1. Să se egalizeze coeficienții ecuațiilor chimice, în următoarele cazuri (se vor include condițiile acide, bazice sau neutre).
   a. Standardizarea $KMnO_4$ cu $Na_2C_2O_4$;
   b. Standardizarea $KMnO_4$ cu As_2O_3;
   c. Standardizarea $Ce(SO_4)$ cu As_2O_3;
   d. Standardizarea $K_2Cr_2O_7$ cu sulfat feros de etilendiamoniu.
2. Care sînt avantajele $KMnO_4$ față de Ce^{4+}, ca titrant oxidant?
3. Să se arate de ce nu sînt folosiți ca titranți următorii agenți oxidanți:
   a. HNO_3 fierbinte
   b. HNO_3 rece
   c. H_2SO_4 6 *F*
   d. Na_2O_2
   e. H_2S
   f. Br_2
4. Să se explice de ce, titranții oxidanți au o utilizare mai largă decît titranții reducători.
5. Să se explice de ce în titrările care folosesc agenți reducători, este utilizată în mod frecvent, tehnica titrării inverse.
6. Ce se întîmplă cu formularitatea unei soluții de $KMnO_4$ dacă are loc descompunerea la MnO_2?
7. Se poate schimba puterea de oxidare a $KMnO_4$, ca urmare a formării de MnO_2?
8. Să se enumere cîteva standarde primare, care pot fi utilizate pentru standardizarea titranților reducători.
9. Să se compare puterea de oxidare a Ce^{4+} în $HClO_4$, HNO_3, HCl și H_2SO_4.
10. Să se facă o comparație între avantajele și dezavantajele determinării Ca^{2+}, în mod gravimetric, sub formă de CaC_2O_4, față de titrarea CaC_2O_4 cu $KMnO_4$.
11. Ce este o metodă iodometrică?
12. Să se enumere cîteva standarde primare, agenți reducători care sînt utilizate la standardizarea titranților oxidanți.
13. Care sînt motivele pentru care iodul este folosit ca agent oxidant deși are o putere oxidantă mică?
14. Care este rolul jucat de KI într-o soluție I_2-KI?
15. Să se compare puterea reducătoare a Ag în prezența și în absența HCl.
16. Să se explice de ce Fe^{2+}-fenantrolina (feroina) poate fi utilizată ca indicator în titrările Ce^{4+}, dar nu și în titrările $K_2Cr_2O_7$.

12.7. PROBLEME

1*. Care este formularitatea unei soluții de $KMnO_4$, dacă 40,00 ml dintr-o soluție de $H_2C_2O_4$ pot fi titrați cu 30,00 ml de NaOH 0,4000 *F* și dacă 40,00 ml din aceeași soluție de $H_2C_2O_4$ necesită pentru titrare 65,00 ml de soluție de $KMnO_4$.

2. Pentru standardizarea unei soluții de $KMnO_4$ s-au cîntărit 0,2145 g As_2O_3 care, după un tratament adecvat, au fost titrate cu 42,44 ml de $KMnO_4$. Să se calculeze formularitatea soluției de $KMnO_4$.

3. Cîți mililitri de soluție de $K_2Cr_2O_7$, conținînd 24,00 g sare pură per litru, vor reacționa cu 3,315 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ în soluție acidă diluată?

---

* Pentru problemele marcate cu asterisc răspunsurile sînt date la sfîrșitul cărții.

4*. Cîte miligrame de H_2O_2 vor reacționa cu 40,00 ml de soluție de $KMnO_4$ 0,03100 *F*, în soluție acidă?

5*. O probă de KIO_3 pur, cîntărind 0,152 g, a fost dizolvată și acidulată, adăugîndu-se apoi KI în exces. Pentru titrare au fost necesari 24,12 ml de soluție de tiosulfat. Să se calculeze concentrația formulară a soluției de tiosulfat.

6. O probă de $KBrO_3$ cîntărind 0,2018 g a fost dizolvată, acidulată și s-a adăugat KI în exces. Pentru titrare au fost necesari 36,15 ml de soluție de tiosulfat. Să se calculeze concentrația formulară a acesteia.

7*. Pentru standardizarea unui reactiv Karl Fischer s-a folosit o probă de tartart de sodiu (masa moleculară=230,1) care cîntărește 0,2005 g. Dacă pentru titrare au fost necesari 14,12 ml de titrant, să se calculeze titrul acestuia, exprimat în miligrame de apă per mililitru de titrant Karl Fischer.

8. O probă de fier de 0,3155 g a fost dizolvată și, după o reducere corespunzătoare, pentru titrarea sa au fost necesari 42,15 ml de soluție de $K_2Cr_2O_7$ care conține 4,250 g de $K_2Cr_2O_7$ per 1 000 ml. Să se calculeze conținutul de Fe din probă, în procente.

9. O probă de calciu de 0,2010 g este dizolvată și precipitată sub formă de CaC_2O_4. După un tratament adecvat, $C_2O_4^{2-}$ a fost titrat cu 18,55 ml de $KMnO_4$ 0,01000 *F*. Să se calculeze conținutul de CaO din probă, în procente.

10. O probă de L-cisteină impură, $HSCH_2CHNH_2CO_2H$ (masă moleculară=121,2), cîntărind 0,1580 g a fost tratată cu 25,00 ml de soluție de iod. Excesul de iod necesită 12,10 ml de soluție de tiosulfat 0,01050 *F*. O probă martor tratată în același fel necesită 27,12 ml de titrant. Să se calculeze puritatea L-cisteinei, în procente.

11*. Care este puritatea unei probe de Fe_2O_3 impur, exprimată în procente, dacă o probă de 1,101 g necesită 33,46 ml de soluție de Ce^{4+} 0,1010 *F*.

12. Dintr-o soluție de H_2O_2 s-a luat o probă de 20,0 ml și s-a diluat la un volum de 250 ml. Din această soluție s-au luat 25,00 ml care, după ajustarea acidității, necesită 33,12 ml de soluție de $KMnO_4$ 0,5110 *F*. Să se calculeze concentrația de H_2O_2 a soluției originale, exprimată în grame de H_2O_2 per 100 ml de soluție originală.

13. Calculul dintr-o probă de ser de 10,00 ml a fost precipitat sub formă de CaC_2O_4. Acesta a fost dizolvat și titrat cu 9,68 ml de $KMnO_4$ 0,001010 *F*. Să se calculeze conținutul de calciu, exprimat în miligrame de Ca/ml de ser.

14*. O probă de peroxid impur care cîntărește 0,4112 g a fost dizolvată și tratată cu KI în exces. Dacă pentru titrarea iodului, I_2, eliberat au fost necesari 13,45 ml de tiosulfat 0,0845 *F*, să se calculeze procentul de O_2^{2-} din probă.

15*. Să se calculeze volumul de H_2 gazos, la temperatură și presiune normale, necesar pentru a hidrogena 0,4121 g de 1-butenă (masă moleculară=56,10).

16. O probă de minereu de cupru, cîntărind 0,2050 g, este dizolvată și, după un tratament adecvat, se adaugă KI în exces. Iodul eliberat, I_2, necesită 15,26 ml de $Na_2S_2O_3$ 0,0400 *F* pentru atingerea punctului de echivalență marcat de amidon. Să se calculeze procentul de Cu din probă.

17*. O probă de $K_2Cr_2O_7$ pur, cîntărind 0,1880 g a fost dizolvată, acidulată și tratată cu KI în exces. Iodul eliberat, I_2, necesită 41,15 ml de soluție de tiosulfat. Să se calculeze formularitatea soluției de tiosulfat.

18. Pentru determinarea conținutului de As din insecticide, o probă de insecticid este tratată cu HCl la fierbere în prezența unui agent reducător. În acest fel, se produce $AsCl_3$ care este colectată și titrată cu o soluție de iod. Dacă pentru o probă de insecticid de 0,4115 g au fost necesari 25,42 ml de I_2 0,1121 *F*, să se calculeze conținutul de As din probă, în procente.

19*. O probă de pudră de albine cîntărind 0,5125 g a fost dizolvată, s-au ajustat condițiile și s-a adăugat KI în exces. Iodul eliberat, I_2, a fost titrat cu 31,44 ml de tiosulfat 0,2110 *F*. Să se calculeze conținutul de Cl din probă, în procente.

13. ELECTROZI ION-SELECTIVI

13.1. INTRODUCERE

În cazul metodelor redox, pentru a sesiza prezența sau modificarea concentrației formelor oxidate și reduse ale unui cuplu redox, se folosește un electrod indicator. În mod uzual, electrodul indicator este constituit dintr-un metal nobil, cum ar fi Pt, iar potențialul celulei este măsurat față de un electrod de referință. În cazul acestui tip de celulă, Pt nu participă în mod real la reacția electrochimică a celulei, ci joacă rolul unui colector pentru electronii care participă la reacție. Totuși, există unele substanțe care nu numai că joacă rolul de colectori de electroni, dar participă și la reacția semicelulei. De exemplu, o bară de zinc reacționează la concentrația de Zn(II), o bară de cupru reacționează la Cu(II), iar mercurul la Hg(II). Acestea și alte cîteva metale pot acționa ca electrozi „selectivi" față de proprii lor ioni.

Într-adevăr, ar fi foarte convenabil să se scufunde o pereche de electrozi (electrod ion-selectiv și electrod de referință), într-o soluție a substanței pe care vrem s-o determinăm și, cu ajutorul potențialului observat, să se obțină concentrația probei analizate. Atunci cînd, în acest scop se utilizează metalele, apar anumite probleme: în multe cazuri răspunsul electrodului este lent, nu este nerstian, schimbul de electroni nu este bine definit și apar schimbări de potențial, datorită alterării suprafeței electrodului. Deși există cîțiva electrozi ion-selectivi metalici utili (Zn, Cu, Hg), marea majoritate prezintă neajunsuri datorate unora din problemele prezentate mai înainte.

Există însă și ioni care prezintă interes din punct de vedere analitic, dar care nu participă într-o semicelulă ce conține un metal. Un exemplu tipic îl reprezintă ionul de hidroniu. Măsurarea precisă a concentrației ionului de hidroniu este foarte importantă în multe domenii științifice. Așadar, ar trebui să existe posibilitatea ca această măsurătoare să poată fi executată precis, ușor, în diverse condiții și la diferite nivele de concentrație. Există, de asemenea, mulți alți ioni, cum ar fi F^-, SO_4^-, NH_4^+, Na^+, K etc. care nu fac parte dintr-un cuplu redox ce implică un metal.

Au fost cercetați și alți electrozi ion-selectivi care au devenit foarte utili. Mulți dintre aceștia nu se bazează pe o semicelulă redox de tipul Zn^{2+}/Zn, dar implică potențiale de membrană sau de schimb. În acest capitol se iau în considerare electrozii ion-selectivi moderni și aplicațiile lor, punîndu-se un accent deosebit pe măsurarea *p*H-ului.

13.2. ELECTROZI PENTRU IONUL DE HIDRONIU

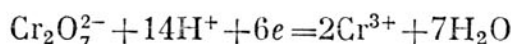
De cînd s-a constatat că determinarea *p*H-ului sau aciditatea unei soluții are o deosebită importanță, pe parcursul tuturor fazelor chimiei și biochimiei, s-au depus mari eforturi pentru realizarea electrozilor indicatori

pentru ionul de hidroniu. De exemplu, producția de nailon ca și a altor fibre sintetice depinde foarte mult de controlul riguros al *p*H-ului. În mod normal, *p*H-ul sîngelui este reglat de biochimia proprie organismului, într-un domeniu de cîteva zecimi de unități de *p*H. Pentru o stare de sănătate normală, este esențial ca pielea să păstreze un *p*H corespunzător. *p*H-ul stomacului influențează în mod direct digestia. În sol, *p*H-ul reglează posibilitatea hrănirii plantelor precum și activitatea bacteriilor. Producția de bunuri alimentare depinde de un control exact al *p*H-ului. Deoarece *p*H-ul apei afectează în mod direct funcțiile fiziologice și nutriția formelor de viață vegetale și animale, menținerea unui echilibru ecologic corespunzător, în rîuri și lacuri necesită un control adecvat al *p*H-ului. Pentru menținerea aceluiași echilibru, trebuie controlat cu rigurozitate *p*H-ul apelor reziduale industriale. Pentru studiul proceselor chimice în laborator este adeseori necesară o măsurare precisă a *p*H-ului, în scopul realizării condițiilor cerute de o anumită analiză sau pentru determinarea condițiilor de reacție corespunzătoare. Toate aceste exemple din diferite domenii conduc la concluzia că măsurarea *p*H-ului sau aciditatea este una din cele mai frecvente măsurători.

În prezent, aproape toate măsurătorile de *p*H se realizează cu ajutorul electrodului de sticlă. Extinderea folosirii acestui electrod, realizat într-o mare varietate de forme, a contribuit enorm la utilizarea pe scară largă a măsurătorii de *p*H pentru controlul diferitelor procese din cercetare și industrie. Pentru efectuarea acestei măsurători există și alți electrozi, dar aceștia au o utilizare limitată și vor fi descriși foarte pe scurt.

Din punct de vedere teoretic, orice semicelulă care implică ionul de hidroniu trebuie să fie capabilă să acționeze ca un electrod indicator pentru ionul de hidroniu.

De exemplu, pentru semicelula $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ potențialul va fi determinat de concentrația ionului de hidrogen, cu condiția să fie ținute constante concentrațiile de $Cr_2O_7^{2-}$ și Cr^{3+}. Aceasta se poate observa cu ușurință din expresia Nernst pentru reacția:



$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e=2Cr^{3+}+7H_2O$$

$$E=E_{Cr_2O_7^{2-},\,Cr^{3+}}-\frac{0,0592}{6}\log\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]}-\frac{0,0592}{6}\log\frac{1}{[H^+]^{14}}$$

și

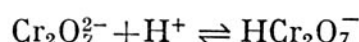
$$E=\text{constantă}-7/3\ (0,0592)\ pH$$

unde $[Cr_2O_7^{2-}]$ și $[Cr^{3+}]$ sînt ținute constante. Așadar, pe măsură ce se schimbă *p*H-ul soluției, trebuie să se schimbe și potențialul semicelulei.

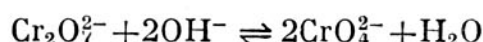
Examinarea tabelului potențialelor de reducere standard arată că există multe alte reacții care ar trebui să prezinte aceleași însușiri.

Aceste reacții nu sînt totuși posibile, din două motive.

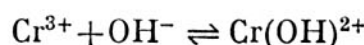
În primul rînd, este destul de greu să se prevină modificările care apar în concentrația altor componenți ai semicelulei. În exemplul citat, la diferite nivele ale acidității, concentrațiile de echilibru pentru $Cr_2O_7^{2-}$ și Cr^{3+} vor fi influențate în mod diferit, datorită fenomenelor de asociere și de hidroliză.



$$Cr_2O_7^{2-}+H^+\rightleftharpoons HCr_2O_7^-$$



$$Cr_2O_7^{2-}+2OH^-\rightleftharpoons 2CrO_4^{2-}+H_2O$$



$$Cr^{3+}+OH^-\rightleftharpoons Cr(OH)^{2+}$$

Deci, potențialul semicelulei va fi de asemenea influențat de concentrațiile de echilibru modificate ale speciilor cromului.

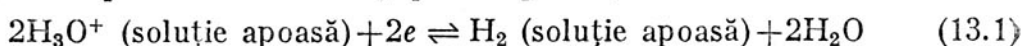
A doua problemă constă în construcția electrodului. Întotdeauna se dorește să se obțină un electrod durabil, cu răspuns rapid, simplu din punct de vedere constructiv, ieftin, sensibil și precis.

În general, pentru semicelulele care utilizează cupluri de tipul bicromat-crom (III), sînt greu de găsit electrozi, care să îndeplinească toate aceste condiții. Cu toate acestea, există unele semicelule care pot fi folosite pentru măsurătorile de pH. Se poate afirma că, măsurarea pH-ului este cea mai importantă aplicație practică a potențiometriei.

Electrodul de hidrogen. Electrodul de hidrogen este descris cel mai bine ca un electrod de oxidare-reducere, la care echilibrul este stabilit între electronii de pe un metal nobil, ionii de hidrogen din soluție și hidrogenul molecular dizolvat. Activitatea hidrogenului gazos dizolvat este menținută la o valoare fixă, prin menținerea echilibrului cu ajutorul unei presiuni parțiale de hidrogen cunoscută, determinată în mod experimental. O schemă tipică pentru acest electrod a fost prezentată anterior în fig. 10.3.

În afară de faptul că răspunde la activitatea ionului de hidrogen, electrodul de hidrogen este adoptat, în mod universal, ca standard primar cu care sînt comparați toți ceilalți electrozi. Acest electrod are un înalt grad de reproductibilitate și este destul de ușor de preparat și de utilizat.

Expresiile pentru semicelulă și pentru potențialul de electrod sînt:

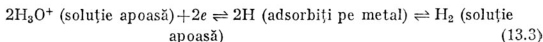


$$2H_3O^+ \text{ (soluție apoasă)} + 2e \rightleftharpoons H_2 \text{ (soluție apoasă)} + 2H_2O \qquad (13.1)$$

$$E = E^\circ_{H^+,\, H_2} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{a^2_{H_3O^+}} \qquad (13.2)$$

unde $E^\circ_{H^+,\, H_2} = 0{,}000$ V și H_2 este exprimat în termeni de presiune.

După cum se vede din ecuația (13.1), echilibrul de schimb nu este stabil în faza de soluție. Astfel, cînd în soluție este introdus un metal, acesta nu va căpăta un potențial, definit prin echilibru, decît în cazul cînd acționează ca un catalizator. Pentru a se întîmpla acest lucru, metalul trebuie să absoarbă atomii de hidrogen și atunci, semicelula poate fi scrisă într-o formă îmbunătățită:



$$2H_3O^+ \text{ (soluție apoasă)} + 2e \rightleftharpoons 2H \text{ (adsorbiți pe metal)} \rightleftharpoons H_2 \text{ (soluție apoasă)} \qquad (13.3)$$

Dacă electrodul de hidrogen este folosit ca electrod indicator, împreună cu el se utilizează și un electrod de referință ca electrodul de calomel saturat. Expresiile pentru întreaga celulă și pentru potențialul său sînt următoarele:



$$Pt|H_2 \text{ (1 atm)},\ H_3O^+_{(necunoscut)}||KCl_{(s)},\ Hg_2Cl_{2(s)}|Hg \qquad (13.4)$$

$$E_{celulă} = E_{ECS} + E_j - \left(E^\circ_{H^+,\, H_2} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{p_{H_2}}{a^2_{H_3O^+}}\right) \qquad (13.5)$$

Deoarece $E_{H_3O^+,\, H_2} = 0$; $P_{H_2} = 1$ și $E_{ECS} + E_j$ (potențialul de legătură) $= k$, expresia pentru $E_{celulă}$ se simplifică la:

$$E_{celulă} = k - \frac{0{,}0592}{2} \log a^2_{H_3O^+}$$

$$E_{celulă} = k + 0{,}0592\, pH$$

$$pH = \frac{E_{celulă} - k}{0{,}0592} \qquad (13.6)$$

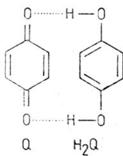
În vederea măsurării pH-ului, sistemul trebuie să fie etalonat, prin utilizarea unor soluții tampon de pH cunoscut. Acest procedeu va fi prezentat în subcapitolul rezervat electrozilor de sticlă.

Principalele avantaje ale electrodului de hidrogen constau în faptul că poate fi folosit pe întreg domeniul de pH, este lipsit de erori datorate sărurilor, are o precizie ridicată, o rezistență internă scăzută și erorile datorită pierderilor electrice sînt neglijabile. Principalele sale utilizări sînt: controlul preciziei și stabilității soluțiilor tampon de referință, determinarea erorilor Na^+ în electrozii de sticlă, controlul preciziei altor electrozi folosiți la determinarea pH-ului precum și ca standard primar pentru măsurătorile de pH.

Principalul său dezavantaj este că, în multe situații practice, este mai greu de utilizat, în comparație cu alți electrozi de pH (electrozii de sticlă).

Alte semicelule. În vederea indicării ionului de hidroniu pot fi utilizate alte două semicelule: electrodul de chinhidronă și electrodul de antimoniu.

Chinhidrona este o specie moleculară compusă dintr-o p-chinonă (Q) și o p-hidrochinonă (H_2Q) legate printr-o legătură de hidrogen



Semicelula de chinhidronă este dată de reacția:



$$Q+2H_3O^++2e=H_2Q+2H_2O \qquad (13.7)$$

Cînd este utilizată împreună cu ECS, celula și potențialul său pot fi scrise astfel:



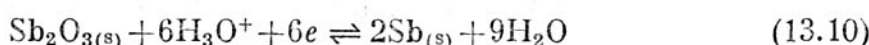
$$Pt|H_2Q_{(sat)},\ Q_{(sat)},\ H_3O^+_{(necun.)}||KCl_{(s)},\ Hg_2Cl_{2(s)}|Hg \qquad (13.8)$$

$$E_{celulă}=E_{ECS}+E_j-\left(E^\circ_{Q,\ H_2Q}-\frac{0{,}0592}{2}\log\frac{a_{H_2Q}}{a_Q\cdot a^2_{H_3O^+}}\right) \qquad (13.9)$$

Principalele avantaje ale electrodului de chinhidronă sînt: rezistența internă scăzută, răspuns rapid, precizie ridicată, simplitate, lipsa erorilor datorate prezenței gazelor nereducătoare și lipsa erorilor datorită sărurilor. Dezavantajele sale principale constau în faptul că: provoacă contaminarea soluției, nu poate fi utilizat pentru supravegherea soluțiilor care curg, din soluție trebuie să lipsească agenți oxidanți sau reducători puternici și este limitat în domeniul de pH de la 1 la 9. În soluție alcalină, acidul slab H_2Q este neutralizat și este oxidat de aer sau de oxigenul dizolvat.

Electrodul de chinhidronă este folosit, în special, în solvenți neapoși, rezultatele fiind reproductibile într-o largă varietate de solvenți. În practică se folosește foarte mult și derivatul său tetra-cloro (electrod de cloranil).

Electrodul de antimoniu este realizat dintr-o bară de antimoniu electrolitic de înaltă puritate, a cărei suprafață este acoperită cu un film foarte subțire de oxid. Semicelula, astfel constituită, este:



$$Sb_2O_{3(s)}+6H_3O^++6e \rightleftharpoons 2Sb_{(s)}+9H_2O \qquad (13.10)$$

Dacă se utilizează în combinaţie cu un electrod de referinţă, ca ECS, celula şi potenţialul său sînt date de următoarele expresii:

$$Sb_{(s)},\ Sb_2O_{3(s)},\ H_3O^+_{(necun.)}\,\|\,KCl_{(s)},\ Hg_2Cl_{2(s)}|Hg \qquad (13.11)$$

$$E_{celulă}=E_{ECS}+E_j-\left(E^{\circ}_{Sb_2O_3,\,Sb}-\frac{0{,}0592}{6}\log\frac{1}{a^6_{H_3O^+}}\right) \qquad (13.12)$$

Avantajele acestui electrod sînt că nu este fragil, are o rezistenţă scăzută, poate fi adaptat la măsurări continue şi poate fi utilizat în soluţii tulburi şi vîscoase. Dezavantajele sînt: are o eroare mare (aprox. $\pm 0{,}2$ unităţi de pH), suferă din cauza erorilor datorită sării, este necesară o standardizare pentru fiecare aplicaţie specifică, agenţii oxidanţi şi reducători provoacă interferenţe, electrodul este stricat prin contaminare cu cantităţi mici (urme) din alte metale ca argintul, cuprul şi altele, situate sub antimoniu în seria tensiunilor electromotoare şi dacă în soluţie sînt prezenţi agenţi de complexare, se formează interferenţe. Datorită proprietăţilor sale amfotere, electrodul se poate utiliza numai în domeniul de pH de la 1 la 10.

Electrodul de antimoniu a fost perfecţionat transformîndu-se într-un microelectrod. În fig. 13.1 este arătată configuraţia vîrfului care implică depunerea în vid a unui film de antimoniu foarte pur. Faţă de electrodul de antimoniu convenţional, electrodul de antimoniu miniaturizat are proprietăţi superioare. Acest tip de electrod este foarte folosit pentru înregistrările de pH necesare în studiile de microbiologie şi fiziologie. De exemplu, este posibil să se realizeze măsurarea pH-ului sîngelui „in vivo".

Se poate arăta că, atît pentru electrodul de chinhidronă, cît şi pentru electrodul de antimoniu, potenţialul celulei este dat de ecuaţia (13.6). Totuşi, în practică, aceşti doi electrozi, trebuie să fie standardizaţi cu ajutorul soluţiilor tampon standard.

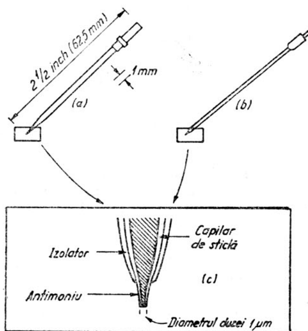


Fig. 13-1. Microelectrod de antimoniu (stibiu) sensibil la pH:

a — substrat capilar de sticlă; b — substrat metalic sau din bară de sticlă; c — vedere mărită pentru duza (vîrful) electrodului.

Titrări de pH. Deoarece, pe parcursul unei titrări acid-bază, *p*H-ul soluției se modifică o cale convenabilă pentru urmărirea titrării o reprezintă potențiometria cu ajutorul unei perechi de electrozi: electrod de sticlă-electrod de referință. Potențialele celulei sînt măsurate cu ajutorul unui *p*H-metru. Curba de titrare pentru sistemul acid-bază este realizată prin înregistrarea grafică a acestor date exprimate în unități de *p*H, funcție de cantitatea de titrant exprimată în ml. Pe curba de titrare, punctul final poate fi determinat alegînd punctul de inflexiune maximă sau prin reprezentarea grafică a derivatei întîia sau a doua (vezi cap. 30 referitor la tehnici experimentale).

Pe tot parcursul domeniului acid și pînă la *pH* în jur de 10, se va găsi o concordanță excelentă între curbele de titrare acid-bază calculate și cele determinate în mod experimental. La valori de *p*H mai mari, în electrodul de sticlă se observă o eroare datorată sodiului. Mărimea acestei erori depinde de tipul membranei de sticlă utilizate.

Aceste măsurători reprezintă un procedeu de laborator de rutină, deoarece *p*H-ul soluțiilor poate fi măsurat ușor, rapid și precis. Plecînd de la măsurătorile de *p*H, se pot calcula valorile pentru K_a și K_b, proporțiile de substanțe tampon, efectele hidrolizei și se pot obține informații adiționale despre sistemul studiat.

În domeniul medical, măsurătorile de *p*H sînt foarte relevante. De exemplu, *p*H-ul sîngelui arterial are o constanță remarcabilă, în domeniul de la 7,38 la 7,42. Din punct de vedere fiziologic, o schimbare cu numai 0,05 unități de *p*H este foarte semnificativă. Așadar, precizia și exactitatea acestei măsurători trebuie să fie excelente. Componenții principali, care determină *p*H-ul sînt H_2CO_3 și HCO_3^-. Măsurarea *p*H-ului unei probe de sînge permite calculul raportului HCO_3^-/H_2CO_3 (H_2O—CO_2). De asemenea, ajută la diagnosticarea alcalozelor sau acidozelor datorate unor tulburări metabolice sau respiratorii (vezi și cap. 8, pag. 175).

13.3. ELECTROZI ION-SELECTIVI DE TIPUL FĂRĂ SEMICELULĂ

În general, pentru acest tip de electrozi, mecanismul determinării potențialului implică un proces de schimb ionic, electrozii putînd fi împărțiți în trei categorii generale: electrozi cu membrană de sticlă, electrozi cu membrană solidă (de precipitat) și electrozi cu membrană lichidă. Electrodul cu membrană de sticlă este folosit în special pentru determinarea ionului de hidroniu și a altor cationi monovalenți, ceilalți fiind utilizați în cazul altor ioni. Recent, au fost realizați electrozi enzimatici și electrozi sensibili la gaze, care aparțin primei categorii menționate. Electrozii sensibili la gaze diferă prin faptul că posedă o a doua membrană care, are ca unic scop să fie permeabilă în mod selectiv, numai la un anumit gaz. Electrozii enzimatici posedă o enzimă imobilizată pe membrana sensibilă la ioni.

Conform ecuației Nernst, electrodul ion-selectiv măsoară activitatea unui singur ion:

$$E = E_c - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{1}{a_{ion}} \tag{13.13}$$

în care E este potențialul total al sistemului, E_c este partea din potențialul total datorată electrodului de referință și situației interne utilizate și n este

sarcina electrică a ionului detectat, fără a se ține seama de semn. Pentru o schimbare a activității ionice cu o zecime, potențialul electrodului la 25°C se schimbă cu 59,19 mV (pentru ioni monovalenți), cu 29,58 mV (pentru ioni bivalenți) etc. În soluții diluate, activitatea unui ion este aproximativ egală cu concentrația. Astfel, în multe cazuri activitatea este proporțională cu concentrația și electrodul poate fi standardizat în termeni de concentrație. În mod obișnuit, electrozii ion-selectivi sînt folosiți împreună cu un electrod de calomel saturat, potențialele dezvoltate fiind măsurate cu instrumente potențiometrice de *p*H uzuale. Electrozii pot fi utilizați, atît pentru urmărirea titrărilor cît și pentru determinarea concentrațiilor ionice în probe discrete sau în flux.

13.4. ELECTROZI CU MEMBRANĂ DE STICLĂ

Electrozii cu membrană de sticlă au fost descriși, pentru prima dată la sfîrșitul secolului trecut. În mod eronat, s-a presupus că potențialul dezvoltat pe membrana de sticlă se datorează faptului că membrana prezintă o permeabilitate preferențială pentru ionul de hidroniu. În consecință, primele realizări ale unor astfel de electrozi au fost empirice. O dată cu infirmarea acestei supoziții, s-a înțeles mecanismul electrozilor cu membrană de sticlă și a fost posibilă realizarea altor electrozi ion-selectivi.

Atunci cînd între două soluții se plasează o membrană subțire de sticlă, se observă o diferență de potențial, care depinde de tipul cationilor din soluție. Cheia răspunsului este compoziția membranei de sticlă. Dacă electrodul trebuie să răspundă, de exemplu, mai exact la Na^+ decît la H_3O^+, trebuie să se aleagă o compoziție a sticlei potrivită pentru Na^+.

În mod experimental, s-a pus în evidență faptul că, membrana de sticlă funcționează ca un schimbător de cationi și prezintă o ordine de selectivitate specifică pentru cationi. Selectivitatea și răspunsul său sînt influențate de concentrația de oxizi și de aditivi, folosiți la modificarea rețelei, prezenți în membrană. Acestea sînt ilustrate în tabelul 13.1. Deocamdată, este încă dificil ca, plecînd de la o compoziție a sticlei, să se anticipeze selectivitatea electrodului. Această parte a tehnologiei membranelor de sticlă este încă supusă încercărilor și erorilor. Altă proprietate a membranei de sticlă, se pare esențială, este că aceasta suferă o hidratare. Electrozii cu membrane de sticlă nehigroscopice dau un răspuns foarte mic sau nu prezintă nici un răspuns.

Tabelul 13.1. **Proprietățile răspunsului pentru unele membrane de sticlă sensibile la cationi**

Principalul cation care trebuie măsurat	Compoziția sticlei	Caracteristici de selectivitate
Li^+	15% Li_2O—25% Al_2O_3—60% SiO_2	$K_{Li^+/Na^+} \approx 3$, $K_{Li^+/K^+/K^+} > 1\,000$
Na^+	11% Na_2O—18% Al_2O_3—71% SiO_2	$K_{Na^+/K^+} \approx 2\,800$ la *p*H 11
		$K_{Na^+/K^+} \approx 300$ la *p*H 7
	10,4% Li_2O—22,6% Al_2O_3—67% SiO_2	$K_{Na^+/K^+} \approx 10^5$
K^+	27% Na_2O—5% Al_2O_3—68% SiO_2	$K_{K^+/Na^+} \approx 20$
Ag^+	28,8% Na_2O—19,1% Al_2O_3—52,1% SiO_2	$K_{Ag^+/H^+} \approx 10^5$
	11% Na_2O—18% Al_2O_3—71% SiO_2	$K_{Ag^+/Na^+} > 1\,000$

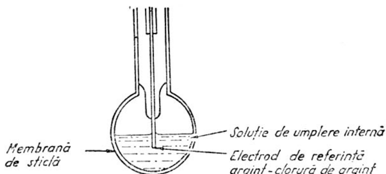


Fig. 13-2. Electrod de sticlă tipic.

Atunci cînd se construiește un electrod indicator pentru ionul de hidroniu, un balon de sticlă cu pereți foarte subțiri este umplut cu o soluție de pH cunoscut (vezi fig. 13.2). Potențialul dezvoltat, între cele două fețe ale membranei, este determinat prin măsurarea diferenței de potențial dintre doi electrozi de referință plasați pe părțile opuse ale membranei.

Acest fapt poate fi reprezentat astfel:

$$\text{electrod de referință} \; \Big| \; a'_{H_3O^+} \; \Big| \; \text{membrană de sticlă} \; \Big| \; a''_{H_3O^+} \; \Big| \; \text{electrod de referință} \qquad (13.14)$$

Pentru această celulă, conform observațiilor experimentale, potențialul va fi dat de expresia:

$$E_{celulă} = k - 0{,}0592 \log \frac{a'_{H_3O^+}}{a''_{H_3O^+}} \qquad (13.15)$$

unde k este o constantă. Constanta include diferența între potențialele de legătură dintre electrozii de referință și soluție, precum și potențialul de asimetrie a membranei de sticlă. Potențialul de asimetrie se datorează diferenței de suprafață între straturile interioare și exterioare ale membranei de sticlă și corespunde la cel mult 2—3 mV. Orice altă diferență de potențial între cei doi electrozi de referință, este inclusă de asemenea în k.

Să presupunem că a''_{H^+} reprezintă activitatea unei soluții standard fixe. În acest caz, a'_{H^+} este activitatea unei soluții necunoscute și expresia (13.15) devine:

$$E_{celulă} = k_1 - 0{,}0592 \log a'_{H^+}$$

din care rezultă:

$$E_{celulă} = k_1 + 0{,}0592 \, pH \qquad (13.16)$$

în care k_1 include acum factorul constant legat de a''_{H^+}. Astfel, din punct de vedere al răspunsului de potențial, iese în evidență că electrodul de sticlă, potrivit pentru ionul de hidroniu, acționează ca și cum ar fi un electrod de hidrogen [vezi ecuațiile de la (13.1) la (13.6)].

În practică, o celulă tipică formată dintr-un electrod cu membrană de sticlă și un electrod de calomel saturat introduși într-o probă martor, este ilustrat în fig. 13.3. Membrana este formată dintr-un mic disc subțire și curbat avînd aproximativ 0,5 cm în diametru și o grosime de 50 μm. Electrodul de referință interior este un electrod Ag-AgCl și face contactul, pe partea

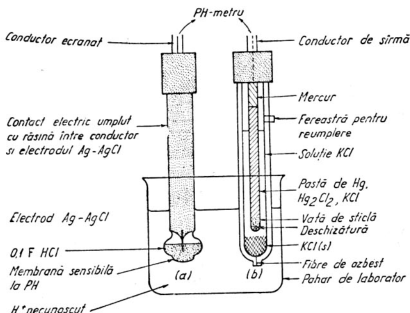
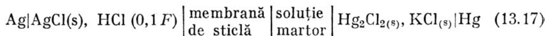


Fig. 13-3. Celulă tipică utilizînd electrozi comercializați pentru măsurarea pH-ului:
a — electrod de sticlă; b — electrod de calomel saturat.

dinăuntru a membranei cu o cantitate de cca 1 ml de soluție de HCl 0,1 F sau de soluție tampon (cu activitate fixă). Soluția din exteriorul membranei este o soluție martor. Celula completă poate fi reprezentată astfel:



$$\mathrm{Ag|AgCl(s),\ HCl\ (0{,}1}\,F\mathrm{)}\left|\begin{matrix}\text{membrană}\\ \text{de sticlă}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\text{soluție}\\ \text{martor}\end{matrix}\left|\mathrm{Hg_2Cl_{2(s)},\ KCl_{(s)}|Hg}\right. \quad (13.17)$$

Potențialul membranei este determinat prin măsurarea diferenței de potențial dintre cei doi electrozi de referință, cu ajutorul unui pH-metru. Datorită faptului că electrodul de sticlă are o rezistență ridicată, nu se poate folosi un potențiometru obișnuit.

Examinînd celula (13.17) iese în evidență că forța electromotoare a celulei are șase surse de potențial:

1. Potențialul electrodului de referință intern Ag/AgCl
2. Potențialul la suprafața interioară a membranei
3. Potențialul la suprafața exterioară a membranei
4. Potențialul de legătură la suprafața exterioară a electrodului de referință
5. Potențialul electrodului de referință exterior Hg/Hg_2Cl_2
6. Potențialul de asimetrie.

Dacă se schimbă soluția martor, potențialele 3, 4 și 6 se modifică, potențialul 3 suferind cea mai mare modificare.

Astfel, se aplică expresia (13.16) în care acum k_1 reprezintă toate sursele de potențial constante sau aproape constante.

Trebuie să se sublinieze că expresia (13.16) a fost obținută pentru electrodul de hidrogen, electrodul de chinhidronă și electrodul de antimoniu. Astfel, standardizarea procedeului se aplică atît pentru acești electrozi, cît și pentru electrodul de sticlă.

Dacă valoarea lui k_1 poate fi evaluată direct și cu ușurință, folosirea ecuației (13.16) și măsurarea pH-ului nu implică nici o problemă. Totuși,

chiar dacă s-ar determina valoarea lui k_1, aceasta nu ar fi foarte precisă. Din această cauză, măsurătorile trebuie să implice o etapă de standardizare.

În primul rînd, soluția martor cuprinde o soluție tampon standard avînd un pH cunoscut cu precizie. Așadar, pentru soluția standard:

$$(E_{\text{celulă}})_s = k_1 + 0{,}0592\ (p\text{H})_s$$

Urmează apoi măsurarea soluției necunoscute, pentru care:

$$(E_{\text{celulă}})_{\text{nec}} = k_1 + 0{,}0592\ (p\text{H})_{\text{nec}}$$

Din această expresie se poate elimina k_1 și atunci pH-ul soluției este dat de relația:

$$(p\text{H})_{\text{nec}} = p\text{H(s)} + \frac{(E_{\text{celulă}})_{\text{nec.}} - (E_{\text{celulă}})_s}{0{,}0592} \qquad (13.18)$$

Atunci cînd se utilizează ecuația (13.18), valoarea lui k_1 nu trebuie să se schimbe și pH-ul soluției tampon standard trebuie să fie cunoscut cu precizie.

Variațiile valorii lui k_1 sînt ținute la minimum prin alegerea unei soluții tampon standard care are un pH similar cu cel al soluției necunoscute. Folosind instrumente și soluții tampon obișnuite, eroarea de măsurare a pH-ului este de circa $\pm 0{,}02$ unități de pH.

Aceeași ecuație se aplică și pentru membranele de sticlă sensibile la ioni metalici. În acest caz, în ecuațiile de la (13.14) la (13.18) H_3O^+ este înlocuit prin M^+. În general, în afară de detectarea ionului de hidrogen, electrozii cu membrană de sticlă sînt folosiți pentru detectarea cationilor monovalenți (vezi tabelul 13.1). Nu s-a realizat nici o membrană de sticlă, care să prezinte un răspuns de potențial față de anioni.

Pentru o înțelegere deplină a membranelor de sticlă, în afară de compoziția lor trebuie luați în considerare și alți factori.

Părțile componente ale membranei de sticlă pot fi reprezentate astfel:

Soluție interioară	Strat de gel hidratat	Strat de sticlă uscat	Strat de gel hidratat	Soluție exterioară

Pe ambele părți ale membranei este probabil că există și alte straturi care prezintă o schimbare gradată.

Partea principală a membranei este stratul de sticlă uscat (cu o grosime de circa 50 μm). Atunci cînd este introdusă în apă, pe măsură ce se hidratează stratul exterior, membrana are tendința să se umfle.

Pe măsură ce stratul hidratat se va dizolva, foarte încet, în mod simultan, va fi hidratat un nou strat de sticlă uscată. În acest mod, se va ajunge la o stare de echilibru, grosimea stratului hidratat fiind de circa 50—100 Å. Viteza de dizolvare este strîns legată de durata de viață a electrodului și depinde de compoziția sticlei.

Suprafața hidratată a membranei suferă un schimb de cationi, în profilul concentrației stratului hidratat fiind implicate mai multe feluri de cationi. Adeseori, proprietățile de selectivitate ale membranei de sticlă sînt similare cu cele ale rășinilor schimbătoare de ioni (vezi cap. 26). Astfel, potențialul total al membranei de sticlă reprezintă suma dintre potențialul de difuzie (din stratul hidratat) și potențialul datorat schimbului de ioni. La interfața soluție-strat hidratat sarcinile electrice sînt transferate prin

intermediul potențialului schimbului de ioni, în timp ce, chiar în interiorul stratului transportul de curent se datorează fenomenului de difuzie.

În rețeaua sticlei, curentul este transportat prin intermediul cationilor cu cea mai mică sarcină electrică. Acești ioni, care în mod obișnuit sînt ioni de sodiu, nu vor difuza prin sticlă, dar se pare că se vor mișca pe distanța cîtorva diametre atomice și vor transfera sarcina de la un ion de sodiu la altul.

Așa cum s-a subliniat anterior, în afară de detectarea ionului de hidroniu electrodul de sticlă poate fi construit și pentru detectarea Li^+, Na^+, K^+ și Ag^+. Electrodul de sticlă este extrem de folosit ca electrod de *p*H. El nu este influențat de agenții oxidanți sau reducători sau de prezența metalelor. Poate fi utilizat în soluții apoase, neapoase, dense sau tulburi. Răspunsul său este rapid, exact și precis; electrodul de sticlă nu provoacă contaminarea soluției și nu modifică solubilitatea gazelor dizolvate. Principalele sale limitări sînt: suprafața membranei tinde să absoarbă ioni și molecule nedisociate, electrodul are o rezistență internă ridicată, este fragil și sensibil la temperatură, iar potențialul de răspuns este influențat de ionii de sodiu.

Mărimea erorii datorate sodiului, care face ca *p*H-ul să fie mai mic decît valoarea sa reală, poate fi modificată prin schimbarea compoziției membranei. Pentru electrozii de sticlă standard eroarea datorată sodiului se întîlnește în soluțiile bazice ($pH > 9$); cu cît soluția este mai alcalină, cu atît eroarea va fi mai mare. De asemenea, se observă o eroare în soluțiile puternic acide ($pH < 1$), totuși pînă acum nu au fost înțelese, în mod clar, motivele pentru care apare această eroare.

13.5. ELECTROZI CU MEMBRANĂ ÎN STARE SOLIDĂ ȘI DE PRECIPITARE

Electrozii cu membrană stare solidă și electrozii de precipitare sînt similari prin faptul că, soluția standard este separată de soluția martor printr-o membrană solidă. În primul caz, membrana este formată dintr-un singur cristal acoperit cu o sare. Spre deosebire de acesta, electrodul de precipitare are o membrană impregnată sau formată dintr-o sare cristalină insolubilă. Primul caz poate fi exemplificat prin electrodul de fluorură, care constă dintr-un singur cristal de LaF_3 acoperit cu o sare de Eu(II). Cel de al doilea, dintr-o peletă presată de halogenură de argint. Mecanismul răspunsului este similar cu mecanismul schimbului ionic pentru electrodul de sticlă. Principalele diferențe apar numai în detalii.

Din fericire sînt cunoscute cîteva materiale, care la temperatura camerei au o conductivitate ionică cunoscută. În mod uzual, în fenomenul de conductivitate participă rețeaua ionică cu cea mai mică rază ionică și cea mai mică sarcină. Prin natura lor, materialele cristaline sînt stabile din punct de vedere mecanic, adeseori sînt inerte din punct de vedere chimic și au o solubilitate scăzută.

Într-o fază cristalină, fenomenul de conductivitate are loc printr-un mecanism datorat defectelor din rețea. Conform acestui mecanism, ionii mobili se mută în defectele vacante alăturate. Este posibil ca aceste goluri să fie controlate în mod experimental, respectînd mărimea, forma și sarcina, restrîngîndu-i astfel valabilitatea numai pentru anumiți ioni mobili. În consecință, alți ioni nu vor fi capabili să contribuie la conductivitate. În acest

mod, membrana de cristal prezintă o selectivitate particulară pentru un anumit ion.

Acesta este cel mai simplu tip de electrod, deoarece intrarea ionilor străini în faza cristalină este în mod virtual oprită. Astfel, electrodul funcționează întotdeauna nernstian. Dacă apar interferențe, acestea au drept cauză reacțiile chimice care au loc la suprafața cristalului.

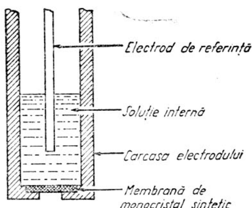


Fig. 13-4. Electrod de stare solidă tipic.

Electrozi stare solidă

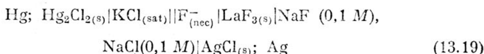
Electrozii stare solidă au o membrană formată dintr-un singur cristal acoperit cu o sare. În fig. 13.4 se prezintă o construcție tipică. Adeseori, electrozii sînt caracterizați prin valori mici ale rezistivității, aceasta fiind redusă și mai mult, prin acoperire.

Durata de viață a unui astfel de electrod, la temperatura camerei, este de 1...2 ani.

Selectivitatea și limita inferioară de detecție variază în funcție de tipul electrodului. Limita superioară de detecție este soluția saturată. În mod normal, electrozii nu sînt folosiți la acest nivel, limita superioară practică fiind de circa 1 M.

Electrodul de LaF_3, realizat pentru prima oară în 1966, este unul din cei mai utilizați electrozi de acest tip. Membrana sa, formată dintr-un monocristal, răspunde numai la ionul de fluor. El prezintă un răspuns nerstian în domeniul concentrațiilor de F^- de la 1 M la 10^{-5} M. Interferențele sînt date numai de OH^-.

O celulă tipică este compusă dintr-un electrod de calomel saturat și un electrod de fluorură care conține un electrod de referință Ag/AgCl. Această celulă poate fi scrisă astfel:



$$\mathrm{Hg};\ \mathrm{Hg_2Cl_{2(s)}}|\mathrm{KCl_{(sat)}}||\mathrm{F^-_{(nec)}}|\mathrm{LaF_{3(s)}}|\mathrm{NaF}\ (0{,}1\ M),$$

$$\mathrm{NaCl}(0{,}1\ M)|\mathrm{AgCl_{(s)}};\ \mathrm{Ag} \qquad (13.19)$$

Potențialul celulei este dat de relația:

$$E_{\text{celulă}} = E_{AgCl} - E_{ECS} + \frac{2{,}303RT}{F}\log\frac{1}{a_{F^-}} + E_a + E_j \qquad (13.20)$$

în care E_{AgCl}, E_{ECS}, E_a și E_j sînt potențialele constante reprezentînd potențialul electrodului de referință interior, potențialul electrodului de referință exterior, potențialul de asimetrie și respectiv potențialul de joncțiune. Dacă standardizarea se face într-o soluție de fluorură cu activitate cunoscută, atunci nu mai este nevoie ca toate aceste constante să fie cunoscute cu precizie. S-a demonstrat că ionii de Na^+, K^+, Mg^{2+}, NO_3^-, Cl^- și de SO_4^{2-} nu provoacă interferențe.

Cîteva aplicații tipice ale acestui electrod sînt: determinarea fluorului din oase, din aer și din probe de gaze, din băile de cromare, din minerale, din apă și din pastele de dinți. Este evident că, în scurt timp, acest electrod a devenit un instrument analitic foarte valoros.

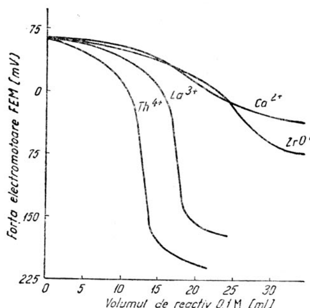
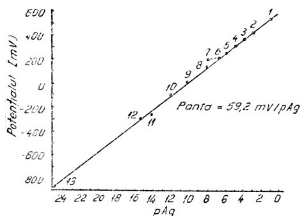


Fig. 13-5. Titrarea ionului de fluor utilizînd electrodul LaF_3 și diferiți titranți.

Folosind electrodul de fluorură se poate titra ionul de flor. În fig. 13.5 este ilustrată curba de titrare, atunci cînd se utilizează Th^{4+}, La^{3+} și alți titranți. Dacă mediul este format din etanol 60—80% în volume, titrarea este îmbunătățită. Coeficientul stoechiometric al reacției F^-/La^{3+} este de 3/1 și punctul de inflexiune maximă nu corespunde punctului stoechiometric real. Totuși, potențialul punctului stoechiometric poate fi determinat utilizînd soluții de fluor standardizate. Electrodul poate fi utilizat și pentru măsurarea conținutului de La^{3+}.

Alt electrod stare solidă foarte des utilizat este electrodul cu membrană de Ag_2S. La fel ca și LaF_3, sulfura de argint este un conductor ionic cu rezistență scăzută, în special cînd este acoperit cu alte săruri de argint. Ionii mobili sînt ionii de argint. Alte proprietăți importante ale membranei sînt: solubilitatea sa scăzută, rezistența față de agenții oxidanți sau reducători, precum și faptul că se presează, în pelete, foarte ușor. Electrodul ajunge rapid la echilibru, în cazul detectării ionului de argint fiind superior unui electrod de argint metalic. Cu ajutorul său, ionul de sulf liber poate fi detectat în soluții acide pînă la concentrații foarte scăzute, de ordinul a 10^{-13} *M*, iar în titrări ionul de Ag^+ poate fi detectat pînă la nivele de ordinul a 10^{-2} *M*. În figura 13.6 se ilustrează răspunsul la Ag^+.

Acest tip de electrod împreună cu modificările sale formate din halogenuri și sulfuri mixte și sisteme mixte de ioni metalici-sulfuri de argint,



Punctul	Compoziția soluției	~pAg (calc.)	E(mV)
1	$AgNO_3$ 10^{-1} M	1,1	+550
2	$AgNO_3$ 10^{-3} M	3	+438
3	$AgNO_3$ 10^{-4} M	4	+385
4	$AgNO_3$ 10^{-5} M	5	+323
5	$AgNO_3$ 10^{-6} M	6	+260
6	$AgNO_3$ 10^{-7} M	7	+225
7	$AgNO_3$ 10^{-8} M	8	+213
8	AgI saturat	8,2	+150
9	AgI sat.+KI 10^{-6} *M*	10,3	+ 21
10	AgI sat.+KI 10^{-4} *M*	12,3	− 91
11	AgCl sat.+$Na_2S_2O_3$ 1*M*	14,2	−256
12	AgCl sat.+KI 0,1*M*	15,5	−298
13	Na_2S 0,1M+NaOH 1*M*	24,9	−872

Fig. 13-6. Răspunsul electrodului de sulfură de argint în funcție de activitatea argintului.

Tabelul 13.2. **Tipuri de electrozi argint-sulfură de argint**

Ionul analizat	Membrana	Interferențe principale
Cl^-	$AgCl/Ag_2S$	Br^-, I^-, S^{2-}, NH_3, CN^-
Br^-	$AgBr/Ag_2S$	I^-, S^{2-}, NH_3, CN^-
I^-	AgI/Ag_2S	S^{2-}, CN^-
SCN^-	$AgSCN/Ag_2S$	Br^-, I^-, S^{2-}, NH_3, CN^-
S^{2-}, Ag^+	Ag_2S	Hg^{2+}
CN^-	AgI/Ag_2S	I^-, S^{2-}
Cu^{2+}	CuS/Ag_2S	Hg^{2+}, Ag^+
Pb^{2+}	PbS/Ag_2S	Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}
Cd^{2+}	CdS/Ag_2S	Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}

poate fi utilizat pentru detectarea unei largi varietăți de ioni. În tabelul 13.2 sînt prezentați nouă electrozi de acest tip și proprietățile lor.

Electrozi de precipitat. Electrozii de precipitat au membrane confecționate prin impregnarea unui material, de obicei un liant inert, cu o substanță activă de potențial. Amestecul rezultat este apoi fasonat, tăiat sau presat într-o formă corespunzătoare.

Dintre lianții folosiți pot fi menționați: ceara de parafină, colodionul, policlorura de vinil, polistirenul, polietilena și cauciucul siliconic. Deși principalul său scop este de a forma o matrice inertă, liantul trebuie să prezinte și alte proprietăți. Cel mai utilizat liant este cauciucul siliconic.

În tabelul 13.3 se prezintă un număr de electrozi cu membrană de precipitat folosind săruri metalice și chelați greu solubili. Majoritatea electrozilor de acest tip sînt realizați în laboratoarele de cercetare. Deși în literatură sînt date care prezintă unele contradicții datorate diferitelor metode de preparare, materialelor diferite și altor factori care nu pot fi controlați, se pot trage unele concluzii. De exemplu, proprietățile electrodului sînt foarte mult influențate de unele proprietăți ale substanței active cum ar fi: mărimea particulelor, forma cristalină, condițiile de precipitare și produsul de solubilitate. Adeseori electrodul trebuie să fie umezit în soluții adecvate.

Electrozii de acest tip, cei mai neproductibili sînt cei cu membrană de cauciuc siliconic impregnată cu halogenură de argint.

Tabelul 13.3. **Electrozi cu membrană de precipitat**

Materialul activ	Matricea	Sensibilitate pentru ioni
Stearat de calciu	Parafină	Ca^{2+}
Tetrafenilborat de potasiu	Țesătură de polistiren	K^+
Sulfat de bariu	Parafină	Ba^{2+}
Halogenură de argint	Parafină sau cauciuc siliconic	Ag^+, halogeni
Sulfură de argint	Cauciuc siliconic	Ag^+, S^{2-}
Fluorură de calciu	Cauciuc siliconic	F^-
Bioxid de titan	Polietilenă	H^+, OH^-
Wolframat de plumb	Parafină	Pb^{2+}, WO_4^{2-}

13.6. ELECTROZI CU MEMBRANĂ LICHIDĂ

Un schimbător de ioni lichid poate fi descris ca un fluid nemiscibil cu apa avînd proprietăți de schimbător de ioni, plasat între două soluții apoase.

Proprietățile electrice ale acestui sistem au fost studiate în 1908. Construcția acestor electrozi este limitată datorită factorilor de ordin mecanic. Schimbătorul de ioni lichid trebuie să fie în contact electrolitic cu soluția de probă, dar amestecarea celor două faze lichide sau dizolvarea schimbătorului de ioni în soluția de analizat trebuie să fie neglijabile. Se pot realiza electrozi care prezintă răspuns la cationi sau la anioni.

În figura 13.7 sînt ilustrate două metode pentru depășirea problemelor de ordin mecanic. În fig. 13.7, *a* membrana lichidă este ținută înăuntrul unui tub de sticlă, izolat la unul din capete cu o membrană de celuloză de dializă. Această membrană de dializă, de celuloză, este permeabilă pentru toți ionii, dar nu și pentru schimbătorul de ioni lichid. În schimbătorul de ioni lichid se imersează un electrod de referință (de exemplu Ag/AgCl) plasat într-un gel de agar. Un electrod construit în acest mod are o rezistență ridicată (membrana sa reală este distanța dintre membrana de dializă și electrodul de referință) și un timp de răspuns destul de lung.

Electrodul din figura 13.17, *b* este mai des folosit. În acest caz, schimbătorul de ioni lichid este ținut în porii unui disc poros foarte subțire. Deasupra discului este o cantitate mai mare de lichid schimbător de ioni care, atunci cînd este nevoie, poate intra în porii discului. În sistem se introduce și un electrod de referință Ag/AgCl. Pentru acest tip de construcție a electrodului, rezistențele interne sînt mult mai scăzute deoarece membrana reală este mult mai subțire, iar răspunsul este dat în timp scurt.

Într-un electrod cu membrană lichidă, sărurile (acizii etc.) dizolvate nedisociate au posibilitatea să treacă prin membrană. La interfața membranei cu soluția martor, are loc un schimb de ioni între ionii din soluția de probă și ionii mobili din schimbătorul de ioni, schimb realizat în conformitate cu selectivitatea particulară prezentată de schimbătorul de ioni lichid. Așadar, selectivitatea electrodului este în mod direct, determinată de selectivitatea schimbătorului de ioni lichid.

Pentru a realiza un electrod utilizabil trebuie să se caute sau să se sintetizeze o substanță care să posede atît selectivitatea cerută cît și proprietățile necesare. În general, ca ghid poate fi luată în considerare constanta de stabilitate. De exemplu, dacă raportul dintre constanta de stabilitate a ionului

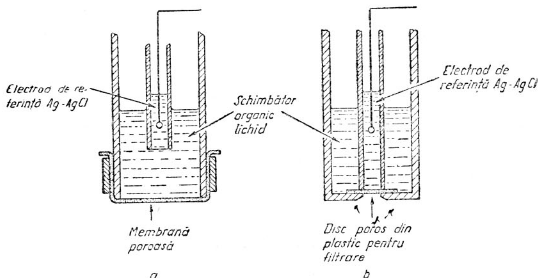


Fig. 13-7. Electrozi cu membrană lichidă.

Tabelul 13.4. **Electrozi tipici cu membrană lichidă**

Ionul analizat	Poziția de schimb	Ionul analizat	Poziția de schimb
Ca^{2+}	$(RO)_2PO_2^-$	ClO_4^-	$[Fe(N,N\text{–}R)]_3^{2+}$
Ca^{2+} și Mg^{2+}	$(RO)_2PO_2^-$	Cl^-	R_4N_+
Cu^{2+}	$R—S—CH_2—COO^-$	BF_4^-	$[Ni(N,N\text{–}R)]_3^{2+}$
Pb^{2+}	$R—S—CH_2—COO^-$	NO_3^-	

căutat și constanta de stabilitate a unui ion interferat în soluția apoasă este mare, se poate anticipa că sistemul ligand-sare va avea o bună selectivitate a membranei pentru ionul căutat. Desigur, poate să apară necesitatea modificării schimbătorului de ioni lichid pentru a-i mări solubilitatea în faza membranei. Dacă se formează complecși care conțin H^+, se poate anticipa o interferență, cu ionii de hidrogen, destul de mare. În mod normal, dacă se respectă selectivitatea necesară, solventul folosit pentru schimbătorul de ioni lichid nu este critic.

În tabelul 13.4 sînt prezentați cîțiva dintre cei mai des întîlniți electrozi cu membrană lichidă, ionii mobili și selectivitățile lor. În figura 13.8 sînt ilustrate curbele de standardizare pentru electrozii de Ca^{2+} și Cu 2^+. Electrodul de calciu este folosit, în special, pentru că are o selectivitate favorabilă ionului de Ca^{2+}, față de Na^+, K^+ și Mg^+.

Din acest motiv, el își găsește o largă utilizare în analizele privind apa, precum și în cercetările biologice.

Esterii acidului fosforic utilizați în electrodul de calciu sînt sintetizați ușor ca lanțuri lungi de hidrocarburi. Ei au o solubilitate adecvată și nu formează complecși stabili cu alți cationi, în afară de calciu. Dacă se utilizează un ester al acizilor bibazici, se evită interferența cu ionii de hidrogen (complecși micști).

În fig. 13.8, curba pentru Ca^{2+} a fost măsurată cu un electrod realizat dintr-o sare de calciu a acidului didecil fosforic în dioctilfenilfosfonat, cu o concentrație de 0,1 F. În domeniul de la 10^{-1} la 10^{-5} M se observă o comportare în conformitate cu expresia lui Nernst; limita inferioară este determinată de solubilitatea scăzută a sării de calciu a acidului didecil fosforic.

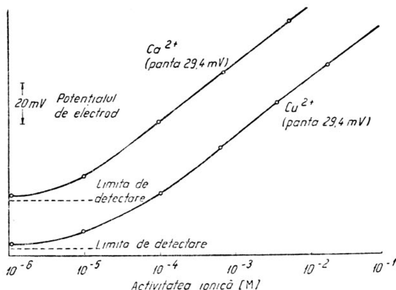


Fig. 13-8. Răspunsul electrodului selectiv de ioni de cupru și de calciu, în funcție de activitatea ionică.

13.7. ELECTROZI SENSIBILI LA GAZE ȘI ELECTROZI CU ENZIME

O schemă tipică pentru un electrod sensibil la gaze este prezentată în figura 13.9. Examinarea acestui electrod relevează faptul că el este în realitate o celulă compusă dintr-un electrod de referință și un electrod indicator, potențialul ultimului fiind determinat de trecerea selectivă a unui gaz printr-o membrană permeabilă. Dintre tipurile de electrozi sensibili la gaze cunoscute, în cele ce urmează, va fi descris electrodul de oxid de azot. Electrozii de SO_2, CO_2, H_2S, NH_3 și alții funcționează în același mod.

Membrana subțire și microporoasă este permeabilă la un anumit gaz și nu dă voie apei și altor electroliți să treacă prin ea.

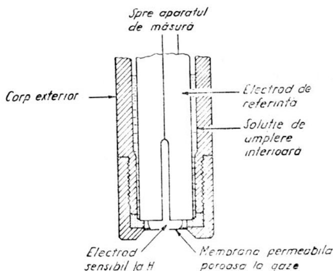


Fig. 13-9. Electrod de gaze sensibil la oxid de azot.

Să considerăm că gazul este NO_x, unde NO_x este un amestec de NO_2 și NO, aflat în echilibru cu o soluție acidulată de HNO_2. Pe măsură ce gazul pătrunde în membrană se va ajunge la un echilibru cu soluția din interior. Poziția de echilibru finală este deci determinată de trei echilibre separate:

(1) $NO_{x(aq)}^{exterior} \rightleftharpoons NO_{x(g)}^{membrană}$

(2) $NO_{x(g)}^{membrană} \rightleftharpoons NO_{x(aq)}^{interior}$

(3) $NO_{x(aq)}^{interior} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$

Pe măsură ce nivelul concentrației de NO_x din probă se schimbă, concentrația interioară de H^+ este modificată și, la electrodul indicator, se dezvoltă un nou potențial.

În ceea ce privește concentrația de HNO_2 (exprimată uzual sub formă de NO_2), acest potențial este de tip nernstian și se poate arăta că:

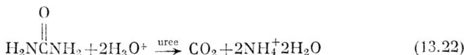
$$pNO_2 = \frac{E_{obs} - k}{0{,}0592} \tag{13.21}$$

Acest lucru este valabil chiar dacă electrodul indicator răspunde la H^+. Așadar, pentru a elimina constanta k, electrodul este standardizat la fel ca și electrozii cu membrană de sticlă, folosind soluții cu o concentrație de NO_2 cunoscută.

Electrodul de NO_2 dă un răspuns rapid, nu are multe interferențe și, față de NO_2 în apă, prezintă o sensibilitate de pînă la 0,02 ppm. El este utilizat pe scară largă pentru determinarea nitriților din alimente, din apele reziduale și din rețeaua de canalizare și din atmosfera din mediile industriale. În figura 13.10 se ilustrează modul în care nitrații, nitriții și oxizii de azot din mediul înconjurător pot fi transformați fie în NO_3^- pentru a fi determinați cu ajutorul electrodului ion-selectiv de nitrat, fie în HNO_2, pentru a fi determinați cu ajutorul electrodului sensibil la oxidul de azot.

Electrozi cu enzime. Acești electrozi au o enzimă imobilizată pe membrana sensibilă la ioni, enzima fiind în contact cu electrodul indicator, la fel ca și membrana permeabilă la gaze. Substanța care trebuie determinată este transformată într-o specie care influențează potențialul electrodului indicator, prin intermediul unei reacții catalizate de enzima imobilizată pe membrană. Întrucît enzima are un înalt grad de selectivitate, electrodul va răspunde numai la anumite specii.

Printre primele realizări de acest tip s-a numărat și un electrod în care o enzimă, ureaza, a fost imobilizată pe un electrod de sticlă sensibil la cationi. În prezența ureei, enzima catalizează următoarea reacție:



$$H_2N\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2 + 2H_3O^+ \xrightarrow{uree} CO_2 + 2NH_4^+ 2H_2O \tag{13.22}$$

Electrodul indicator prezintă un răspuns la NH_4^+ și se comportă în conformitate cu relația Nernst într-un domeniu de concentrație a ureei de la 10^{-4} la circa 10^{-1} M. Electrozii cu enzime au fost realizați în special pentru laboratoarele clinice, fiziologice și biochimice. Acest tip de electrozi nu prezintă încă o siguranță în funcționare comparativă cu cea a altor electrozi ion-selectivi, dar dezvoltarea lor este abia la început.

13.8. STANDARDIZAREA

Așa cum s-a arătat mai înainte, pentru electrozii sensibili la ionul de hidrogen (vezi ecuația (13.6)), potențialul electrodului indicator și activitatea ionului sînt legate printr-o ecuație de tip Nernst:

$$-\log a_{\mathrm{M}} = p\mathrm{M} = \frac{E_{\text{celulă}} - k}{0{,}0592/n} \tag{12.23}$$

Așa după cum se vede în fig. 13.10, reprezentarea grafică a potențialului funcție de activitate va fi liniară, într-un larg domeniu de concentrație. Dacă se aproximează că activitatea este egală cu concentrația, atunci eroarea poate să fie semnificativă, întrucît coeficientul de activitate nu va rămîne constant într-un domeniu de concentrație atît de larg.

Atunci cînd nu se ia în considerare schimbarea coeficientului de activitate, reprezentarea grafică a potențialului funcție de concentrație nu va mai fi liniară, curbura fiind cu atît mai accentuată cu cît soluția este mai concentrată. Tocmai în acest domeniu, eroarea datorată aproximării va avea cea mai mare valoare.

În fig. 13.11 se face o comparație între curba de standardizare a potențialului în funcție de activitate și potențialul determinat cu electrodul de fluorură în funcție de concentrația ionului de fluor.

Standardizarea electrozilor prin măsurarea potențialelor unei serii de standarde este avantajoasă din mai multe motive, din care se pot menționa: existența mai multor procedee pentru prepararea soluțiilor standard, măsurătorile sînt simple și directe, iar răspunsul este destul de rapid făcînd posibilă o urmărire continuă.

Pentru a minimaliza eroarea datorată efectelor activității, standardele și probele sînt tratate cu electrolit inert în exces. Concentrația electrolitului trebuie să fie destul de mare, astfel ca tăria ionică a diferitelor standarde și probe necunoscute să nu difere în mod semnificativ. Acest tip de standardizare empirică este folosit pe scară largă pentru electrozii ion-selectivi.

Al doilea procedeu utilizat este metoda adițiilor de standard. În cadrul acestui procedeu, potențialul este măsurat înainte și după adăugarea unui

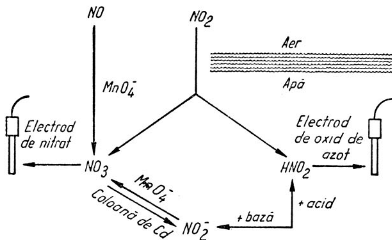


Fig. 13-10. Schema tehnologică pentru analiza oxizilor de azot și a nitraților cu ajutorul unor electrozi indicatori adecvați.

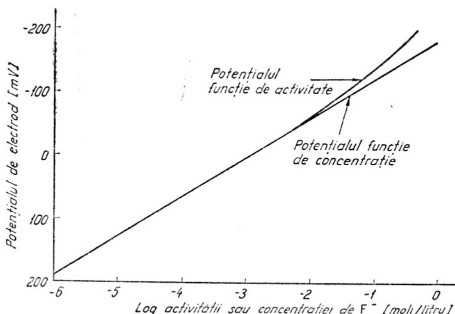


Fig. 13-11. Răspunsul electrodului cu ioni de fluor, funcție de activitatea sau concentrațiile ionilor de fluor.

volum cunoscut de standard, într-un volum cunoscut de probă. Întrucît cantitatea adăugată este foarte mică, se presupune că tăria ionică nu este modificată și, în consecință, coeficientul de activitate rămîne constant.

Presupunînd că ionul căutat este un ion monovalent ($n=1$), că activitatea este egală cu concentrația și că potențialele E_1 și E_2 sînt potențialele înainte și, respectiv, după adăugarea standardului, ecuația (13.23) poate fi scrisă astfel:

$$-\log C_{\mathrm{x}} = \frac{E_1 - k}{0{,}0592} \tag{13.24}$$

și

$$-\log \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} = \frac{E_2 - k}{0{,}0592} \tag{13.25}$$

unde C_x și V_x sînt concentrația și respectiv, volumul probei necunoscute, iar C_s și V_s concentrația respectiv volumul pentru standardul folosit.

Din cele două ecuații rezultă o ecuație care permite calcularea lui C_{x}, plecînd de la date experimentale:

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left(10^{-(E_2 - E_1/0{,}0592)} - \frac{V_x}{V_x + V_s}\right)^{-1} \tag{13.26}$$

Metoda adițiilor de standard nu se folosește numai în cazul măsurătorilor cu electrozi ion-selectivi, fiind o tehnică utilizată pentru multe alte metode instrumentale.

13.9. APLICAȚII

Electrozii ion-selectivi sînt utilizați pe scară largă în determinările analitice necesare cercetărilor de natură clinică, biologică, oceanografică, farmaceutică, precum și în cele privind apa și aerul. Există în prezent o serie întreagă de electrozi pentru determinarea H^+ halogenurilor (F^-, Cl^-, Br^-, I^-), Cd^{2+}, Cu^{2+}, CN^-, BF_4^-, Pb^{2+}, NO_3^-, ClO_4^-, K^+, Ag^+, S^{2-}, Na^+ și SCN^-, pentru

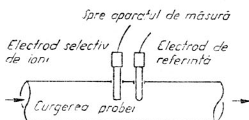


Fig. 13-12. Controlul unui curent curgător cu ajutorul unui electrod selectiv de ioni.

diferite gaze: NH_3, H_2S, SO_2, CO_2, NO și NO_2 și pentru o serie de enzime diferite.

Electrozii pot fi folosiți pentru măsurători individuale, pentru sisteme în flux și pentru titrări. În cele ce urmează vor fi prezentate, pe scurt, cîteva aplicații tipice.

Intoxicarea cu plumb fiind o problemă de interes public, este nevoie de o metodă rapidă și precisă pentru determinarea plumbului. Este posibil ca plumbul din probele de urină și sînge să fie determinat prin absorbție atomică sau prin transformarea probei în cenușă și folosirea unui reactiv colorimetric pentru plumbul aflat în reziduuri. În ambele cazuri, însă, proba este distrusă.

Cu ajutorul unui electrod cu membrană cristalină PbS/Ag_2S, plumbul poate fi măsurat direct în probele de sînge sau urină. (În mod normal, conținutul de plumb este de aproximativ 40 μg/100 ml și, respectiv, 5—10 μg/100 ml). În acest caz, nu este nevoie de nici un tratament anterior, nu este necesară nici o separare și analiza este gata în circa 10 minute.

Spre deosebire de alți halogeni, microcantitățile de fluor se determină foarte greu. Ionul de fluor este titrat cu $Th(NO_3)_4$ (0,005 F) în 80% etanol, pentru determinarea punctului de echivalență utilizîndu-se un electrod de fluorură (vezi fig. 13.5).

Masa probelor poate fi în domeniul de la 1 la 10 mg, anticipîndu-se o precizie absolută de $\pm$0,3%.

Electrodul de clorură este utilizat pentru determinarea ionului de clor dintr-o serie de probe industriale și fiziologice. O importanță deosebită o prezintă determinarea rapidă și precisă a ionului de clor din transpirație, analiză efectuată în laboratoarele clinice. Aceste date sînt utilizate în diagnoza cistitelor fibroase.

Electrodul de amoniac poate să înlocuiască procedeul de distilare și titrare, în metoda Kjeldahl (vezi cap. 8). După conversia azotului în ioni de amoniac, soluția devine bazică și concentrația de amoniac este determinată cu electrodul de amoniac. Electrodul poate fi folosit pînă la un nivel de 10^{-6} M.

Cu ajutorul electrodului de calciu, este determinat ionul de calciu din bere, apă fiartă, sol, produse alimentare, făină, minerale, lapte, apă de mare, plasmă și fluide biologice, zahăr, sucuri de fructe și din vin. Unele determinări necesită și tehnici de titrare.

Calciul ionizat este o specie fiziologică activă, o serie întreagă de procese fiziologice importante depinzînd foarte mult de activitatea ionului de calciu. Ca^{2+} este unul dintre cei mai importanți electroliți în fiziologia umană. Măsurătorile de Ca^{2+} din fluidele biologice sînt făcute cu un electrod de calciu cu membrană lichidă pe bază de schimbători de ioni și cu un electrod de calciu construit special pentru determinarea în flux. Ultimul este ideal pentru măsurătorile făcute în plasmă și în alte lichide biologice, datorită selectivității mărite a Ca^{2+} față de Na^+ și K^+. De exemplu, cu acest electrod se pot determina simultan atît calciul ionizat din plasmă, cît și din sînge. Electrozii se folosesc și pentru măsurarea constantelor de stabilitate ale complecșilor de Ca^{2+} și, în ambele cazuri, pentru urmărirea cinetică a formării complecșilor.

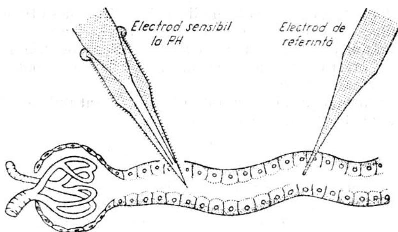


Fig. 13-13. Microelectrod de referință și microelectrod indicator în lumenul unui tub de rinichi.

În fig. 13.13 este prezentată o aplicație prin care *p*H-ul sau activitatea cationilor fluidului luminal din capilarele rinichilor sînt determinate „in situ". Capilarele au dimensiuni microscopice și conțin preurina. Pentru această aplicație se folosesc microelectrozi de tipul celor arătați în fig. 13.1.

Microelectrozii se utilizează pe scară largă în foarte multe cazuri, în fig. 13.14 fiind prezentate pe scurt unele din aplicațiile lor.

Măsurători efectuate cu *p*H-metrul

Una din principalele limite ale electrozilor cu membrană de sticlă, cu membrană solidă cristalină sau cu membrană lichidă este că au o rezistență internă foarte mare (de ordinul megaohmilor). Din acest motiv, circuitul potențiometric simplu (prezentat în cap. 10) trebuie să fie modificat înainte de a fi utilizat cu acești electrozi. Totuși, acest circuit simplu poate fi utilizat cu electrozii de hidrogen, de chinhidronă și de antimoniu.

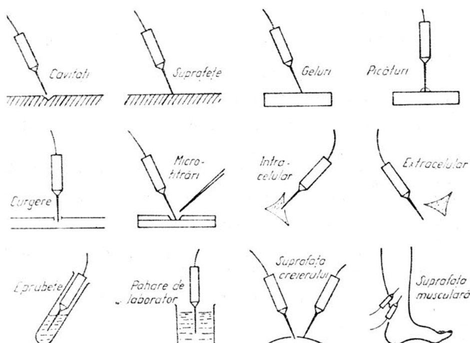


Fig. 13-14. Aplicații tipice pentru microelectrozi, electrozi de *p*H și electrozi selectivi de ioni.

Pentru a măsura potențialul unei pile, prin ea trebuie să treacă un curent, *i*. Deoarece pila are o rezistență *R*, este produsă o tensiune, *iR*, care este opusă potențialului pilei. Valoarea lui *iR* trebuie să fie sub 1 mV; aceasta corespunde unei erori de tensiune mai mică de 1 mV. O membrană de sticlă tipică are o rezistență de 10 MΩ.

Așadar, conform legii lui Ohm, intensitatea curentului care trece și menține o tensiune de 1 mV este de 10^{-10} A.

$$i=\frac{E}{R}=\frac{0{,}001\ \mathrm{V}}{10\times10^{6}\ \mathrm{ohm}}=10^{-10}\ \mathrm{A}$$

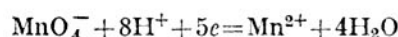
În general, galvanometrele de tipul celor utilizate în potențiometrele simple necesită o intensitate de curent mai mare, pentru a produce un semnal detectabil. Pe măsură ce crește rezistența electrodului ion-selectiv, se diminuează posibilitatea utilizării unui potențiometru simplu.

Pentru depășirea acestei probleme s-au realizat două tipuri de aparate de măsură. Acestea sînt *p*H-metrul cu citire directă și *p*H-metrul potențiometric detector de zero. *p*H-metrul cu citire directă are o precizie de ±0,1 unități de *p*H, celălalt de ±0,01 unități de *p*H.

Din punct de vedere electronic, amîndouă tipurile de aparate pot fi perfecționate pentru a fi luate în considerare schimbările de temperatură și pot fi echipate cu unele dotări suplimentare ca: legături pentru introducerea datelor într-un înregistrator, comutator pentru a permite citirea directă a potențialului sau a valorilor de *p*H, compensarea de potențialuri de asimetrie și afișaj numeric. Scala aparatului poate să cuprindă 0,5; 1 sau 2 unități de *p*H, fiind posibile măsurători foarte precise (0,001 unități de *p*H). Acest tip de aparat, mult mai scump, este dotat de asemenea cu un electrometru vibrator sau cu vibratoare pentru amplificarea semnalului.

13.10. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt diferențele dintre un electrod indicator, un electrod ion-selectiv și un electrod de referință?
2. Să se arate dacă următorul semielement poate fi utilizat pentru a indica concentrația ionului de hidrogen:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$$

3. Ce este un electrod de hidrogen și care sînt condițiile speciale pe care trebuie să le satisfacă în utilizare?
4. Să se scrie elementul realizat între un electrod de hidrogen și un electrod de referință Ag-AgCl.
5. Care este expresia pentru *p*H-ul elementului din întrebarea nr. 4?
6. Să se facă critica următoarei afirmații: „Chinhidrona este un amestec echimolar de *p*-chinonă și *p*-hidrochinonă“.
7. Să se enumere patru tipuri de bază de electrozi utilizați pentru determinarea ionului de hidrogen.
8. Să se scrie reacția care conduce la apariția potențialului pentru fiecare din electrozii din întrebarea nr. 7.
9. Să se arate care dintre electrozii din întrebarea nr. 7 nu se pot folosi pentru măsurarea ionului de hidrogen în următoarele condiții experimentale:
   a. NaOH 0,0001 *F*
   b. O probă care conține O_2 pentru care conținutul de O_2 va fi analizat prin polarografie.
   c. O soluție slab bazică conținînd NaCl 3 *F*.
   d. O soluție echiformulară de staniu (II) și staniu (III).
   e. O soluție foarte vîscoasă.
   f. Controlul fiabilității unui nou electrod experimental indicator pentru ionul de hidrogen.

10. Să se explice modul în care poate fi utilizat un electrod de sticlă, într-o titrare volumetrică acid-bază.

11. Adeseori este necesar să se efectueze o măsurare continuă a pH-ului într-un fluid care curge. Să se descrie modul în care se poate executa acest lucru și care sînt limitele procedeului.

12. Să se arate care sînt diferențele între cele trei tipuri de electrozi ion-selectivi.

13. Ce înseamnă un răspuns nernstian?

14. Care sînt principalele proprietăți ale unei membrane de sticlă care determină un răspuns nernstian?

15. Care este semnificația termenului de selectivitate, atunci cînd este folosit într-o discuție privind electrozii ion-selectivi?

16. Care sînt sursele de potențial într-un element format dintr-un electrod de sticlă și un electrod de calomel saturat?

17. De ce este necesară standardizarea elementelor (pilelor) electrod ion-selectiv—electrod de referință.

18. Să se explice modul în care se standardizează elementul electrod de sticlă-ECS.

19. Prezentați o experiență care ar putea demonstra că potențialul care traversează membrana de sticlă nu este datorat difuziei ionilor prin membrană.

20. Care este diferența între un electrod stare solidă și un electrod pe bază de precipitare?

21. Să se explice modul în care este standardizat electrodul ion-selectiv de fluorură.

22. Care este principala diferență între un pH-metru și un potențiometru.

13.11. PROBLEME

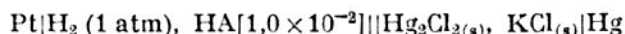
1. Pentru determinarea pH-ului unei serii de soluții tampon s-au folosit un electrod de hidrogen și un ECS. Să se calculeze tensiunea, pentru fiecare din aceste soluții, dacă pH-ul are următoarele valori (se presupune că potențialul de joncțiune este neglijabil și că electrodul de hidrogen este realizat în condiții standard).

a*. 4,6 b. 8,0 c. 11,4 d. 2,3

2. Utilizînd același sistem de electrozi ca în problema 1, să se calculeze valorile de pH pentru următoarele potențiale:

a*. 0,315 V b. 0,814 V c. 0,463 V d. 0,711 V

3*. Următorul element are o tensiune de 0,481 V. Să se calculeze K_a pentru acidul slab HA.



$$Pt|H_2\ (1\ atm),\ HA[1{,}0\times10^{-2}]||Hg_2Cl_{2(s)},\ KCl_{(s)}|Hg$$

4. Următorul element are o tensiune de 0,518 V. Să se calculeze K_a pentru acidul slab.



$$Pt|H_2\ (1\ atm),\ HA[1{,}0\times10^{-2}],\ A^-[1{,}0\times10^{-2}]||Hg_2Cl_{2(s)},\ KCl_{(s)}|Hg$$

5. Să se arate că, pentru o pereche de electrozi antimoniu (oxid de antimoniu)-ECS, $pH=\dfrac{E_{element}-k}{0{,}0592}$.

6. Utilizînd curba de standardizare din figura 13.11 și presupunînd că pentru toate soluțiile temperaturile și efectele activității sînt aceleași, să se calculeze:

a*. Ce potențial va fi înregistrat pe aparatul de măsură, dacă o probă de apă naturală conține 18 ppm de fluor?

b. Conținutul de fluor din probă, exprimat în ppm de F și mg de F, dacă pentru o probă de apă de 1 galon (3,78 l) se înregistrează pe aparat un potențial de +25,0 mV.

7. Cu ajutorul unui element format dintr-un electrod de fluorură și ECS s-a determinat potențialul unei probe de 25,0 ml dintr-o soluție de fluorură necunoscută, înregistrîndu-se o valoare de −16,5 mV. După ce în soluția necunoscută s-au adăugat 25,0 ml dintr-o soluție de NaF $4{,}15\times10^{-3}\ F$, potențialul este de −14,0 mV. Să se calculeze ce cantitate de fluorură, exprimată în mg, se găsește în 25,0 ml de probă.

8*. O probă de 8,172 g sol a fost tratată cu o soluție de acetat de sodiu avînd pH=8,2, apoi centrifugată, iar soluția (supernatantul) conținînd calciu a fost scoasă și diluată la 100,0 ml.

Pentru o probă de 50 ml din aceasta s-a înregistrat un potențial de +11,0 mV cu o celulă electrod de calciu-ECS. Se adaugă apoi 25 ml soluție standard avînd concentrația în Ca^{2+} de $3{,}85\times10^{-2}\ M$, noul potențial fiind egal cu 0,0 mV. Să se calculeze conținutul de Ca în procente și în mg Ca/g de sol.

*Pentru problemele marcate cu asterisc, rezultatele sînt date la sfîrșitul cărții.

9. Clorul din sucul de roșii sărat poate fi determinat cu ajutorul electrodului Cl-selectiv. O probă de 10 ml de suc de roșii a dat un potențial de $-34{,}6$ mV. S-au adăugat 100 ml de soluție acidulată (HNO_3) de NaCl $2{,}00 \times 10^{-3}$ M și potențialul a fost de $-17{,}2$ mV.

Să se calculeze Cl^- din sucul de roșii, în moli/litru și mg/litru.

10. Pentru titrarea unei probe de fluorură (50,0 ml) cu titrant $La(NO_3)_3$ 0,115 F la $pH=5$, s-au obținut următoarele date potențiometrice utilizîndu-se o pereche de electrozi: electrod de fluorură-ECS.

Titrant (ml)	mV	Titrant (ml)	mV
0,0	−110	25,0	−50,0
5,0	−105	27,0	−40,0
10,0	− 98	29,0	+ 5,0
15,0	− 85	29,5	+30,0
20,0	− 77,0	30,0	+50,0
		35,0	+110

Să se calculeze cantitatea de F din probă în mg și în ppm.

14.
TITRĂRI DE PRECIPITARE

14.1. INTRODUCERE

O titrare de precipitare este aceea în care o substanță este titrată cu o soluție standard a unui agent de precipitare. La sfîrșitul precipitării, definit prin stoechiometria reacției, se va observa, fie apariția unui exces de titrant, fie dispariția reactivului. Punctul stoechiometric poate fi pus în evidență cu ajutorul indicatorilor de culoare sau prin metode instrumentale.

Dintre metodele instrumentale, se folosesc, în special, măsurătorile potențiometrice utilizînd electrozi indicatori sau electrozi ion-selectivi.

Titrările de precipitare au fost folosite cu mult timp în urmă. Astfel, în 1832 Gay-Lussac a determinat ionul de argint cu ajutorul clorurii. În 1856 și respectiv în 1874 Mohr și Volhard și-au adus propria lor contribuție la procedeele de precipitare specifice care implică ionul de argint și halogenurile.

Observarea apariției unei turbulențe (AgCl) în timpul titrării, a fost folosită cu succes la începutul acestui secol pentru determinarea maselor atomice ale argintului, clorului și a altor cîteva metale izolate sub formă de cloruri metalice pure.

Condițiile necesare titrărilor de precipitare

Principala diferență între o titrare de precipitare și alte metode volumetrice este că, în timpul titrării, se formează un precipitat. Așadar, în condițiile necesare titrării, trebuie să fie inclusă și formarea unui precipitat stoechiometric.

Între titrant și probă trebuie să existe o relație stoechiometrică care să conducă la o precipitare.

Dacă precipitatul are capacitatea să absoarbă o cantitate de titrant, atunci apar erori destul de mari. Din acest motiv, multe reacții cu formare de precipitat, ca de exemplu titrarea ionilor metalici cu hidroxid sau sulfit, nu sînt utilizabile în practică.

Întrucît adăugarea titrantului este rapidă, echilibrul dintre precipitat și ionii săi trebuie să fie atins într-un timp scurt. Dacă echilibrul se obține într-un timp mai lung va apare o supratitrare. În a fară de o viteză de reacție rapidă, trebuie ca și constanta de echilibru (K_{ps}) să fie favorabilă. Într-adevăr, pentru ca produsul titrării (precipitatul) să aibă o solubilitate scăzută, K_{ps} trebuie să aibă o valoare cît mai mică.

Ultimul, dar și cel mai important factor luat în considerare este determinarea punctului de echivalență al titrării. Deși pentru acest lucru există mai multe metode, cel mai bun mod de determinare a punctului de echivalență constă în folosirea unei tehnici instrumentale.

Cu toate că sînt cunoscute foarte multe reacții de precipitare, nu toate sînt utilizabile, pentru o titrare de precipitare, deoarece nu sînt satisfăcute

una sau mai multe dintre condițiile menționate mai sus. Cele mai folosite titrări de precipitare sînt titrarea halogenurilor (Cl , Br^-, I^-) și a pseudo-halogenurilor (S^{2-}, HS^-, RS^-, CN^-, SCN^-) cu ionul de argint (sau invers) și titrarea ionului de sulfat cu ionul de bariu (sau invers).

14.2. CURBA DE TITRARE

Să presupunem că $AgNO_3$ este titrat cu NaCl obținîndu-se produsul insolubil AgCl:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} \qquad (14.1)$$

Pe măsură ce se adaugă titrantul, concentrația ionului de argint scade în mod treptat, deoarece se formează precipitatul de AgCl. Cînd se atinge punctul de echivalență, în soluția de $AgNO_3$ a fost adăugată o cantitate stoechiometrică de titrant NaCl. Totuși, concentrația ionului de argint nu poate fi egală cu zero, deoarece precipitatul de AgCl este în echilibru cu ionii săi. Cantitatea de ioni de argint din soluție va fi determinată de produsul de solubilitate pentru AgCl, punctul de echivalență al titrării fiind atins atunci cînd se atinge concentrația de echilibru a ionilor de argint. Dacă se mai adaugă titrant (NaCl), concentrația ionului de argint se va micșora, în continuare, datorită efectului ionului comun.

Întregul proces poate fi ilustrat printr-o curbă de titrare care reprezintă variația concentrației ionului de argint în funcție de volumul de titrant NaCl. Dacă se titrează ionul de Cl^- cu Ag^+, se va reprezenta variația concentrației ionului de clor, în funcție de volumul de titrant $AgNO_3$.

Exemplul 14.1. Să se calculeze schimbările care apar în concentrația ionilor de argint și de clor în timpul titrării a 40,0 ml de $AgNO_3$ 0,100 F cu NaCl 0,100 F.

Calculul pAg inițial. La început, concentrația ionului de argint este de 0,100 F. Așadar, pAg este:

$$pAg = -\log[Ag^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

Deoarece pînă în acest moment nu s-au introdus ioni de Cl, nu se poate defini pCl.

Calcule pe parcursul titrării, înainte de punctul de echivalență. Cînd titrarea s-a efectuat într-o proporție de 25%, au fost adăugați 10,0 ml de NaCl 0,100 F. Conținutul de Ag^+ rămas în soluție se calculează astfel:

mmoli de Ag^+ inițiali	$= 40{,}0$ ml $\times 0{,}100\ F$	$= 4{,}00$ mmoli
mmoli de Cl^- adăugați	$= 10{,}0$ ml $\times 0{,}100\ F$	$= 1{,}00$ mmoli
mmoli de Ag^+ rămași	50,0 ml	3,00 mmoli

$$[Ag^+] \cong C_{Ag^+} = \frac{3{,}00 \text{ mmoli}}{50{,}0 \text{ nul}} = 0{,}0600\ M$$

$$pAg = -\log[0{,}0600] = 1{,}22$$

Trebuie să se sublinieze că, în calculul concentrației ionului de argint, nu s-a luat în considerare cantitatea foarte mică datorată solubilității AgCl. Această aproximare este justificată deoarece concentrația ionului de Ag provenită din AgCl este neglijabilă, în comparație cu conținutul de ioni de argint (0,0600 M) care depășește conținutul de ioni de clor.

Pentru a calcula pCl trebuie să se ia în considerare efectul ionului comun, deoarece în soluție există un exces de ioni de argint*. Așadar,

$$K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}\ (M)^2 = [Ag^+][Cl^-]$$

---

* Se poate arăta că expresia:

$$pK_{ps} = pAg + pCl$$

poate rezulta din expresia pentru K_{ps}. Deci, cu ajutorul acestei ecuații, în orice moment al titrării, dacă este calculat pAg, se poate calcula și pCl (sau invers).

$$[Cl^-] = S$$

$$[Ag^+] \cong C_{Ag^+} = 0{,}0600\ M$$

$$1{,}80 \times 10^{-10} = [0{,}0600]S$$

$$S = 3{,}00 \times 10^{-9}\ M$$

$$pCl = -\log[3{,}00 \times 10^{-9}] = 8{,}52$$

Nici acum nu se ia în considerație concentrația de Ag^+ datorată solubilității AgCl. Dacă s-ar fi luat în considerație, atunci,

$$Ag^+ = 0{,}0600 + S$$

și, după ce se înlocuiește în expresia produsului de solubilitate, concentrația clorului se va calcula astfel:

$$1{,}8 \times 10^{-10}\ (M)^2 = [0{,}0600 + S]S$$

Rezolvînd ecuația de gradul doi, va rezulta o concentrație de clor tot de $3{,}00 \times 10^{-9}\ M$. Deci aproximarea făcută este justificată.

În același mod, se vor calcula și alte puncte de pe parcursul titrării. Totuși, putem menționa că aproximarea este mai puțin precisă pentru pCl la începutul titrării și pentru pAg chiar înainte de atingerea punctului de echivalență.

Calcule la punctul de echivalență. Punctul stoechiometric este atins cînd în soluție au fost adăugați 40,0 ml de NaCl. În acest moment, soluția este o soluție saturată de AgCl aflată în contact cu AgCl solidă. În consecință, concentrația ionilor de argint și de clor din soluție se poate calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

$$[Ag^+] = S = [Cl^-]$$

$$1{,}8 \times 10^{-10}\ (M^2) = S \times S$$

$$S = 1{,}34 \times 10^{-5}\ M$$

$$pAg = pCl = -\log[1{,}34 \times 10^{-5}] = 4{,}87.$$

Calcule după punctul de echivalență. Au fost adăugați 50,0 ml de NaCl, în soluție va exista un exces de NaCl. Concentrația ionului de argint din soluție va fi deci influențată de efectul ionului comun.

Concentrația ionului de clor și pCl se calculează astfel:

mmoli de Cl^- adăugați $= 50{,}0 \times 0{,}100\ F = 5{,}00$ mmoli
mmoli de Ag^+ inițiali $= 40{,}0 \times 0{,}100\ F = 4{,}00$ mmoli
mmoli de Cl^- în exces 90,0 ml 1,00 mmoli

$$[Cl^-] \cong C_{Cl^-} = \frac{1{,}00 \text{ mmoli}}{90{,}0 \text{ ml}} = 0{,}0111\ M$$

În aceste calcule, concentrația ionului de clor datorată solubilității AgCl se consideră neglijabilă. Această concentrație trebuie luată în seamă numai imediat după trecerea punctului *de echivalență,* mai departe aproximarea fiind justificată

$$pCl = -\log 1{,}11 \times 10^{-2} = 1{,}95$$

Pentru pAg

$$[Ag^+] = S$$

$$[Cl^-] = C_{Cl^-} \cong 0{,}0111\ M$$

Pentru calculul $[Cl^-]$ este mai precisă următoarea expresie:

$$[Cl^-] = C_{Cl^-} = 0{,}0111 + S$$

Înlocuind în expresia K_{ps} şi luînd în consideraţie aproximaţia făcută pentru $[Cl^-]$, rezultă:

$$1{,}8\times 10^{-10}\ (M)^2=S[0{,}0111]$$

$$S=1{,}62\times 10^{-8}\ M$$

$$pAg=-\log[1{,}62\times 10^{-8}]=7{,}79$$

În fig. 14.1 este reprezentată o curbă de titrare calculată, tipică. În preajma punctului de echivalenţă, concentraţia ionului de argint se schimbă foarte rapid. Deoarece concentraţia punctului de echivalenţă este determinată numai de produsul de solubilitate, ea nu depinde de concentraţiile soluţiilor întrebuinţate în procedeul de titrare. Celelalte porţiuni ale curbei sînt influenţate de concentraţiile titrantului şi probei. Acest efect este arătat în fig. 14.1, unde titrantul şi proba au o concentraţie de 0,01 F şi, respectiv, 0,001 F. Pe măsură ce scade concentraţia sistemului, schimbarea concentraţiei ionului de argint devine mai puţin abruptă. Din această cauză, detectarea punctului final devine mai dificilă.

Mărimea saltului de titrare va fi influenţată şi de produsul de solubilitate. Pe măsură ce descreşte solubilitatea precipitatului format în timpul titrării (K_{ps} are o valoare mai mică), saltul va fi mai mare. Acest lucru este ilustrat în fig. 14.2 în care sînt prezentate o serie de curbe de titrare teoretice în funcţie de K_{ps}. Dacă nu sînt prezente alte probleme de cinetică sau reacţii colaterale, cu ajutorul acestor curbe, se poate trage concluzia că fiecare halogenură poate fi titrată cantitativ cu ionul de argint; sulfatul poate fi titrat cantitativ cu ionul de bariu, semicantitativ cu ionul de stronţiu, dar nu în mod cantitativ cu ionul de calciu. Se poate anticipa că, prin titrarea cu ioni

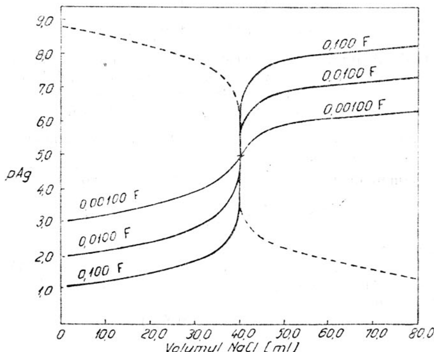


Fig. 14-1. Curba de titrare calculată pentru titrarea a 40,00 ml $AgNO_3$ 0,100 F cu NaCl 0,100 F. Este arătat efectul de diluţie, presupunînd că titrantul şi proba sînt 0,0100 F şi respectiv, 0,00100 F. Curba de titrare punctată reprezintă pCl în funcţie de volumul de $AgNO_3$.

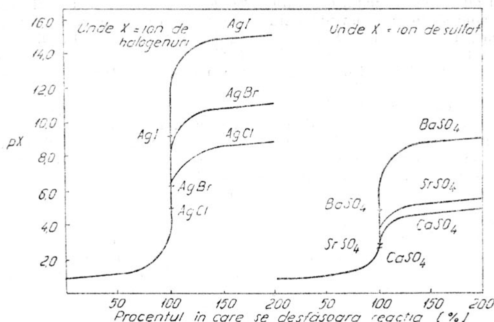


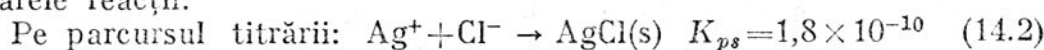
Fig. 14-2. Curbe de titrare prevăzute pentru cîteva titrări. Deși nu se prezintă în figură, panta saltului va deveni mai abruptă pe măsură ce crește solubilitatea produsului reacției.

Ionul	Titrantul	K_{ps}
Cl^-	Ag^+	$1,8\times10^{-10}$
Br^-	Ag^+	$5,2\times10^{-13}$
I^-	Ag^+	$8,3\times10^{-17}$
SO_4^{2-}	Ca^{2+}	$1,2\times10^{-7}$
SO_4^{2-}	Sr^{2+}	$3,2\times10^{-7}$
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$1,3\times10^{-10}$

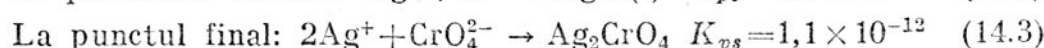
de argint se pot obține rezultate foarte bune în diferențierea amestecurilor de I^--Br^- și I^--Cl^- și satisfăcătoare pentru Br^--Cl^-.

Detectarea punctului final Metodele clasice Mohr, Volhard și Fajans folosesc indicatori de culoare. În general, aceste trei metode implică titrarea unei halogenuri sau a unei pseudohalogenuri cu ioni de argint. Reactivii chimici folosiți ca indicatori pentru aceste reacții nu se pot utiliza și pentru alte titrări de precipitare. Totuși, principiile folosite în cadrul acestor metode pentru detectarea punctului final, și anume: formarea unui precipitat colorat și apariția unei culori omogene sau numai la suprafață pot fi extinse și pentru alte metode.

Metoda Mohr. În cadrul acestei metode, la punctul final se formează un precipitat colorat. Pentru titrarea ionului de clor cu ioni de argint sînt următoarele reacții:



Pe parcursul titrării: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s) \quad K_{ps}=1,8\times10^{-10}$ (14.2)



La punctul final: $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \quad K_{ps}=1,1\times10^{-12}$ (14.3)

Cromatul de sodiu, care acționează ca indicator, este adăugat în soluția conținînd proba de clor. Pentru a fi un indicator utilizabil, ionul de cromat nu trebuie să reacționeze cu ionul de argint decît atunci cînd se atinge concentrația ionului de argint corespunzătoare punctului de echivalență.

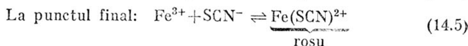
Cu alte cuvinte, ionul de argint trebuie să precipite mai întîi ionul de clor și apoi să formeze un precipitat roșu de Ag_2CrO_4. Acest fapt se poate anticipa prin compararea K_{ps} pentru AgCl și pentru Ag_2CrO_4. Din păcate, întreaga titrare este influențată de culorile contrastante: ionul de cromat este galben, precipitatul de AgCl este alb, iar precipitatul de Ag_2CrO_4 este roșu.

Pentru ca să se poată deosebi culoarea roșie față de cea galbenă, concentrația de CrO_4^{2-} trebuie să fie destul de scăzută. Datorită acestor factori competitivi, metoda Mohr implică o eroare de titrare, care trebuie compensată. Deoarece acum există și alte metode de titrare, metoda Mohr nu mai este folosită pe scară largă. Ea poate fi utilizată pentru determinarea clorului și bromului, dar nu și pentru iod sau tiocianat.

Metoda Volhard. În cadrul acestei metode, ionul de argint este titrat direct cu o soluție standard de tiocianat, punctul final fiind marcat prin formarea unui complex solubil, intens colorat. În sistem este adăugat ionul feric care servește drept indicator. Dacă condițiile de titrare sînt corecte, imediat după ce SCN^- este adăugat în exces, apare o culoare roșie intensă datorată complexării Fe(III). Reacțiile sînt:



Pe parcursul titrării: $Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$ (14.4)



La punctul final: $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underbrace{Fe(SCN)^{2+}}_{\text{roșu}}$ (14.5)

Se pot forma și alți complecși fier-tiocianat, dar aceștia necesită o concentrație de SCN^- mai mare decît cea de la punctul final. Constanta de echilibru pentru reacția (14.5) nu este chiar atît de favorabilă, dar culoarea $Fe(SCN)^{2+}$ este foarte intensă și astfel, acest complex poate fi detectat chiar și în concentrații foarte mici. În mod experimental, s-a apreciat că, concentrația minimă de $Fe(SCN^+)$ din soluție, care poate fi observată cu ochiul liber este de circa $6,4 \times 10^{-6}$ *M*.

Această metodă se poate folosi și la titrarea halogenurilor, procedeul fiind bazat pe o titrare indirectă. În soluția care conține proba de halogenură se introduce, cu o pipetă, un exces măsurat de soluție standard de Ag^+. După aceea, Ag^+ rămas este titrat cu o soluție standard de SCN^-, utilizînd Fe^{3+} ca indicator.

Dacă se compară produsele de solubilitate pentru AgSCN și pentru halogenurile de argint se trage concluzia că AgCl este cea mai solubilă:

$K_{ps}(AgSCN) = 1,0 \times 10^{-12}$ $K_{ps}(AgBr) = 5,2 \times 10^{-13}$

$K_{ps}(AgCl) = 1,8 \times 10^{-10}$ $K_{ps}(AgI) = 8,3 \times 10^{-17}$

Deci, la titrarea indirectă a Cl^-, cînd excesul de Ag^+ este titrat cu SCN^- o parte din precipitatul de AgCl se va dizolva în favoarea formării unui precipitat de AgSCN. La titrarea indirectă a Br^- și I^- nu va mai apare nici o eroare deoarece AgBr și AgI sînt mai insolubile decît AgSCN.

Metoda Volhard poate fi utilizată totuși, la titrarea ionului de clor, dacă se folosește una din următoarele tehnici experimentale:

a) Precipitatul de AgCl este filtrat, în soluție rămînînd numai excesul de Ag^+. După ce precipitatul de AgCl este îndepărtat, titrarea cu soluția de SCN^- standard nu mai prezintă nici o greutate. Pentru ca filtrarea să aibă rezultate cît mai bune este nevoie și de o perioadă de maturare necesară creșterii cristalelor de AgCl.

b) În soluția care conține precipitatul de AgCl și Ag^+ în exces, se adaugă nitrobenzen. Nitrobenzenul acoperă precipitatul de AgCl, efectul fiind același ca și atunci cînd precipitatul a fost îndepărtat prin filtrare. La titrarea cu soluția de SCN^- standard, SCN^- nu poate pătrunde prin stratul subțire de nitrobenzen aflat pe AgCl. Această tehnică este mai rapidă, deoarece nu implică operația de filtrare.

c) Folosirea unui mare exces de Fe^{3+}. Dacă Fe^{3+} are o concentrație de circa 0,7 *F*, se obțin titrări satisfăcătoare și puncte finale stabile. Prin utilizarea unor concentrații foarte mari de Fe^{3+}, SCN^- se află implicat în două echilibre antagoniste:

— (1) dizolvarea clorurii de argint pentru a forma precipitatul de tiocianat și (2) complexarea sa de către Fe^{3+}. Absența erorii de titrare se poate demonstra prin calcule.

Prin metoda Volhard pot fi determinați și alți anioni, care precipită sub formă de săruri de argint. Analiza dă rezultate bune numai atunci cînd sarea de argint a anionului ce trebuie determinat este mai insolubilă decît precipitatul de AgSCN sau dacă sînt folosite, în plus, tehnici experimentale de genul celor menționate mai sus.

Metoda Fajans. În cazul acestei metode, acțiunea indicatorului se bazează pe apariția sau dispariția unei anumite culori pe suprafața precipitatului. Indicatorii folosiți sînt numiți indicatori de adsorbție, întrucît procedeul implică adsorbția sau desorbția indicatorului.

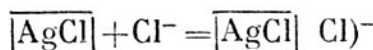
Un indicator de adsorbție are proprietăți acide sau bazice și participă în echilibrul:



$$HIN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + IN^- \qquad (14.6)$$

Deplasarea acestui echilibru va fi determinată de *p*H-ul soluției și de constanta K_a pentru indicatorul de adsorbție. Cel mai utilizat indicator pentru titrările Ag^+-Cl^- este fluoresceina. În condiții experimentale optime, ea se va afla în soluție sub forma IN^-.

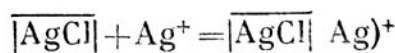
În cadrul metodei Fajans, ionul de clor este titrat cu o soluție de Ag^+ standard. Înainte de atingerea punctului de echivalență suprafața precipitatului de AgCl va avea un strat primar de ioni de clor, avînd deci o sarcină negativă:



$$\overline{|AgCl|} + Cl^- = \overline{|AgCl|}\ Cl)^-$$

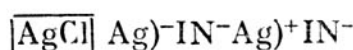
Astfel, soluția ia o culoare fluorescentă, verde-gălbui, a formei anionice a fluoresceinei, întrucît aceasta nu este adsorbită de precipitatul de AgCl.

Pe măsură ce se trece de punctul de echivalență, în prezența ionilor de argint, sarcina electrică a suprafeței precipitatului de AgCl se va schimba:



$$\overline{|AgCl|} + Ag^+ = \overline{|AgCl|}\ Ag)^+$$

Imediat anionii de fluoresceină acționează ca niște contraioni și sînt adsorbiți pe suprafața precipitatului de AgCl:



$$\overline{|AgCl|}\ Ag)^- IN^- Ag)^+ IN^-$$

Ca urmare a acestui fapt, precipitatul capătă o culoare roz-roșie.

Acțiunea indicatorului este reversibilă. Dacă în soluția de mai sus se adaugă o cantitate suficientă de soluție de ioni de clor, pentru a reveni situația dinaintea punctului de echivalență stratul adsorbit roz-roșu dispare și soluția capătă din nou o culoare verde-gălbui. Procedeul este, în mod clar

un fenomen de suprafață care implică adsorbția, deoarece nu este depășită solubilitatea sării de argint a anionului de fluoresceină.

Utilizarea adecvată a indicatorilor de adsorbție necesită anumite tehnici experimentale, care favorizează adsorbția de suprafață. Acest fapt este în contrast cu procedeele gravimetrice obișnuite, în care se iau toate măsurile pentru minimalizarea adsorbției. Dintre factorii care favorizează adsorbția indicatorului se pot cita:

1. Precipitatul trebuie să aibă o mărime a particulei cît mai mică și să se găsească într-o stare de dispersie avansată. În mod ideal, particulele suspendate trebuie să stea în această stare, în mod uniform, pe parcursul titrării. Adesecori, se adaugă diverși compuși pentru a ajuta la menținerea stării de dispersie avansate. La titrarea Ag^{+}-Cl^{-}, în acest scop se adaugă dextrină. Prezența electroliților, în concentrații ridicate, favorizează coagularea particulelor dispersate.

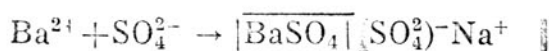
2. Ionii primari principali implicați în adsorbție trebuie să fie de același fel cu ionii care acoperă precipitatul.

3. Adsorbția indicatorului trebuie să fie puternică.

4. Sarea formată între anionul (sau cationul) indicator și ionul primar trebuie să fie suficient de solubilă.

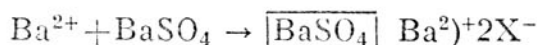
5. Întrucît indicatorul de adsorbție este un acid slab sau om bază slabă, concentrația formei sale adsorbite va fi determinată de pH-ul soluției și de constanta K_a a indicatorului. Din acest motiv, pH-ul trebuie controlat cu atenție pe tot parcursul titrării.

Tot prin metoda Fajans, sulfatul poate fi determinat prin titrare cu ioni de bariu, punctul final fiind detectat cu ajutorul unui indicator de adsorbție. La un $p\mathrm{H}=3{,}5$, sulfatul de bariu format într-un solvent în amestec apă-alcool, este un precipitat foarte adsorbant și tinde să rămînă în suspensie. Înaintea punctului de echivalență, titrarea poate fi reprezentată prin:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \boxed{BaSO_4}(SO_4^{2-})^{-}Na^{+}$$

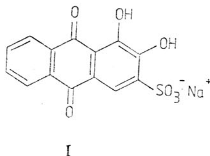
și după punctul de echivalență prin:



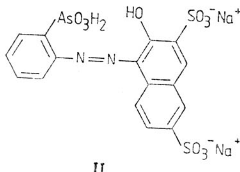
$$Ba^{2+} + BaSO_4 \rightarrow \boxed{BaSO_4}\ Ba^{2+})^{+}2X^{-}$$

Indicatorii utilizați sînt roșul de alizarină S(I) și torina (II).

Aceștia vor acționa ca un indicator anionic care înlocuiește X^{-} din reacția de mai sus. Punctul de echivalență este marcat cu ușurință, atunci cînd culoarea galbenă a soluției se schimbă pe suprafața precipitatului apărînd o culoare roz.



I



II

În afară de reacțiile prezentate pînă acum, pentru analiză se pot utiliza și alte reacții de precipitare. Cîteva dintre acestea sînt prezentate în tabelele 14.1 și 14.2. Foarte asemănătoare cu reacțiile de titrare ale ionilor halogeni

Tabelul 14.1. **Aplicații ale metodelor de precipitare argentometrice**[a]

Ionii	Observații
Metoda Volhard	
AsO_4^{3-}, Br^-, I^-, CNO^-, SCN^-	În prezența unei săruri de Ag
CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, CN^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, S^{2-}	Este necesară îndepărtarea sării de argint
BH_4^-	Implică reducerea Ag^+
K^+	Bazată pe reacția cu $NaB(C_6H_5)_4$
Metoda Mohr	
Br^-, Cl^-	Titrare directă utilizînd $NaCrO_4$

[a] Nu sînt incluse metodele instrumentale pentru detectarea punctului final.

Tabelul 14.2. **Indicatori de absorbție**

Indicatorul	Ionii	Titrare cu:
Roșu de alizarină S	$Fe(CN)_6^{4-}$, MoO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$
	F^-	$Th(NO_3)_4$
Albastru de bromfenol	SCN^-, Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$
	Br^-	$Hg_2(NO_3)_2$
	Hg_2^{2+}	CNS^-, Cl^-, sau Br^-
Roșu Congo	SCN^-, Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$
Dibromofluoresceină	HPO_4^{2-}	$Pb(OAc)_2$
Diclorofluoresceină	Cl^-, Br^-, I^-	$AgNO_3$
	BO_2^-	$Pb(OAc)_2$
Difenilcarbazonă	CN^-, Br^-, SCN^-	$AgNO_3$
Roșu de monocrom B	$Mo_7O_{24}^{6-}$ și $Fe(CN)_6^{4-}$	Pb^{2+}
Tartrazină	Ag^+	SCN^-, halogenuri
Tetraclorofluoresceină	Cl^- și Br^-	Ag^+
Purpură de bromcrezol	SCN^-	Ag^+
Albastru de bromtimol	SCN^-	Ag^+
Eozină	Br^-, I^-, SCN^-,	Ag^+
Fluoresceină	Halogenuri, SCN^- și	Ag^+
	$Fe(CN)_6^{4-}$	Ag^+
	SO_4^{2-}	$Ba(OH)_2$
	$C_2O_4^{2-}$	$Pb(OAc)_2$
Diiododimetilfluoresceină	I^-	Ag^+
Dibromfluoresceină	SCN^-, Cl^-, Br^- și I^-	Ag^+
Dimetilfluoresceină	Cl^-	Ag^+
Roz bengal	I^-	Ag^+
Albastru de difenilamină	Cl^-, Br^-	$AgNO_3$

cu ionul de argint (sau invers), sînt și acele reacții în care produsul care se formează este nedisociat, dar rămîne în soluție. Aceste sisteme pot fi tratate în același fel ca și în cazul reacțiilor de precipitare. În calculele efectuate în locul constantei produsului de solubilitate se va folosi o constantă de disociere.

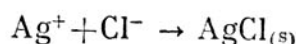
Chiar dacă pentru titrările prezentate în tabelele 14.1 și 14.2 există mai mulți indicatori, principala limită a procedeului este dată de însăși folosirea indicatorului. Atunci cînd se atinge un anumit pX, indicatorul trebuie să sufere o modificare vizibilă. Dacă schimbarea are loc prea devreme sau prea tîrziu, apar erori de titrare, de care trebuie să se țină seama în procedeul de

standardizare. În acest scop, este necesară o bună reproductibilitate în folosirea reactivilor precum şi un control riguros al condiţiilor experimentale. Din această cauză, pentru detectarea punctului de echivalenţă, în ultimul timp sînt folosite mai ales metode instrumentale, cum sînt cele potenţiometrice.

Metode potenţiometrice. Pentru foarte multe reacţii de precipitare, punctul stoechiometric poate fi determinat prin metode potenţiometrice, chiar dacă în timpul titrării nu se produce nici o schimbare în starea de oxidare.

Elementele folosite sînt realizate prin combinarea electrozilor ion-selectiv sau a altor electrozi indicatori cu electrozi de referinţă.

Să considerăm titrarea ionului de argint cu ioni de clor:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$$

Pe măsură ce avansează titrarea, scade concentraţia ionilor de Ag^+ din soluţie. Dacă în soluţie se introduce un fir de Ag se stabileşte un cuplu redox, Ag^+/Ag. Potenţialul apărut la firul de argint se va schimba pe măsură ce scade concentraţia de Ag^+, conform ecuaţiei lui Nernst:

$$E_{Ag^+, Ag} = E^\circ_{Ag^+, Ag} - \frac{0{,}0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \qquad (14.7)$$

Pentru a putea executa măsurătorile potenţiometrice, celulei i se adaugă un electrod de referinţă cum ar fi electrodul de calomel saturat. Aşadar, pe măsură ce se adaugă titrantul potenţialul celulei se schimbă (conform ecuaţiei Nernst).

Dacă se face o reprezentare grafică a potenţialului în funcţie de volumul de titrant se obţine o curbă de titrare tipică în formă de S.

În fig. 14.3 este prezentată o celulă tipică folosită pentru titrarea Ag^+-Cl^-. Pentru a se obţine o precizie mai bună, electrodul de referinţă este legat de electrodul indicator printr-o punte de sare deoarece atunci cînd ECS este plasat direct în soluţia de analizat, pot avea loc mici scurgeri de KCl în soluţie.

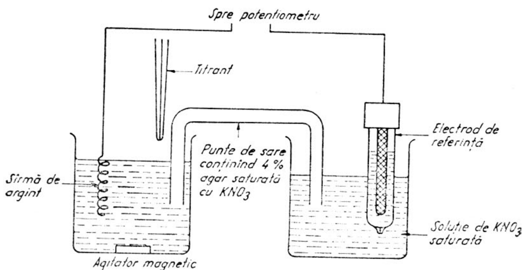
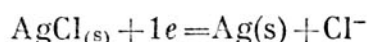


Fig. 14-3. Celulă potenţiometrică pentru o titrare argint — halogenură.

Pentru aplicațiile obișnuite, cînd cantitățile de argint de determinat sînt mari, ECS poate fi introdus direct în soluția de analizat. Curba de titrare obținută experimental va urmări curba calculată prezentată în fig. 4.1, cu condiția ca potențialele să fie măsurate exact.

Aceeași celulă poate fi utilizată și pentru titrarea inversă, cînd ionul de clor este titrat cu ioni de argint. În acest caz, imediat după începerea titrării, firul de Ag va fi acoperit cu AgCl, potențialul fiind determinat de cuplul AgCl/Ag.



$$AgCl_{(s)} + 1e = Ag(s) + Cl^-$$

Conform ecuației Nernst, potențialul va fi:

$$E_{AgCl,\ Ag} = E^{\circ}_{AgCl,\ Ag} - \frac{0,0592}{1} \log \frac{[Cl^-]}{1} \tag{14.8}$$

Așadar, pe măsură ce concentrația clorului se schimbă, se modifică de asemenea și potențialul elementului. Curba de titrare în formă de S se obține prin reprezentarea grafică a potențialului celulei, în funcție de volumul de titrant.

În cazul titrării anionilor, care formează săruri de argint insolubile, se poate utiliza un electrod sare de argint/argint. De exemplu, folosind ca titrant $AgNO_3$ se pot obține rezultate cantitative pentru titrările I^-, Br^-, Cl^-, SCN^-, S^-, SH^-, N_3^- $(C_6H_5)_4B^-$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, PO_4^{3-}, CN^-, $C_2O_4^{2-}$ etc.

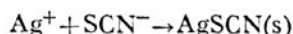
Din punct de vedere teoretic, orice electrod metalic trebuie să prezinte răspuns în cazul unei reacții de precipitare prin care ionii metalici ai electrodului sînt scoși din soluție prin precipitare. În practică există însă numai cîțiva care au un răspuns rapid și reversibil îndeplinind astfel condițiile necesare unei titrări potențiometrice adecvate. Cea mai largă utilizare o au electrozii de argint și de mercur (vezi și cap. 10).

Posibilitatea detectării punctului de echivalență în titrările de precipitare prin metode potențiometrice este mult lărgită prin utilizarea electrozilor ion-selectivi. De exemplu, utilizînd electrodul de fluorură, fluorul poate fi titrat în soluțiile alcoolice cu $La(NO_3)_3$ sau cu $Th(NO_3)_4$ formîndu-se precipitatele LaF_3 sau respectiv ThF_4 (vezi fig. 13.5). Utilizînd un electrod ion selectiv de halogeni și $AgNO_3$ ca titrant se pot determina și alte halogenuri, individual sau în amestec. Electrodul ion-selectiv pentru plumb poate fi utilizat pentru analiza plumbului, titrantul fiind $Na_2C_2O_4$. Dacă se folosește un solvent compus dintr-un amestec dioxan-apă, sulfatul poate fi titrat cu $Pb(NO_3)_2$ folosindu-se electrodul ion-selectiv de sulfat.

14.3. CALCULE

Exemplul 14.2. O probă de aliaj de argint de 0,1755 g, dizolvată, necesită 20,92 ml de soluție de tiocianat de potasiu 0,07101 *F* (titrarea Volhard). Să se calculeze conținutul de Ag din probă, în procente.

Coeficientul de reacție este 1/1 deoarece reacția este:



$$Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

Așadar:

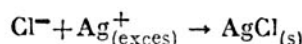
$$Ag\,\% = \frac{ml_{SCN} \times F_{SCN} + \text{coef. de reacție} \times Ag \times 100}{\text{masa probei, mg}}$$

$$Ag\,\% = \frac{20,92\ \text{ml} \times 0,07101\ \text{mmoli/ml} \times 1/1 \times 107,9\ \text{mg/mmol} \times 100}{175,5} = 91,33\,\%$$

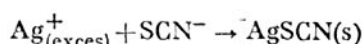
Exemplul 14.3. Un adult normal elimină prin urină într-o perioadă de 24 de ore 75... 200 mmoli de ion de clor. Pentru determinarea clorului din urină, în laboratoarele clinice se folosesc mai multe metode. Una dintre acestea se bazează pe metoda Volhard. În proba de .clor se adaugă o cantitate de soluție de azotat de argint standard, argintul rămas fiind titrat cu tiocianat de potasiu.

O probă de urină colectată în 24 de ore este evaporată și diluată pînă la 1 000 ml într-un balon cotat. Se ia o probă de 25,00 ml și se combină cu 50,00 ml de $AgNO_3$ 0,1241 F. Argintul rămas este titrat cu 21,22 ml de KSCN 0,1211 F. Să se calculeze cantitatea de clor eliminată în 24 de ore.

Reacțiile sînt:



$$Cl^- + Ag^+_{(exces)} \rightarrow AgCl_{(s)}$$



$$Ag^+_{(exces)} + SCN^- \rightarrow AgSCN(s)$$

pentru ambele reacții coeficientul de reacție este de 1/1. Așadar:

$$Cl,\ mg = (ml_{Ag} \times F_{Ag} - ml_{SCN} \times F_{SCN}) \times \text{coef. de reacție} \times Cl$$

$$Cl,\ mg = (50{,}00 \times 0{,}1241 - 21{,}22 \times 0{,}1211) \times 1/1 \times 35{,}45$$

$$Cl,\ mg = 128{,}9\ mg$$

$$Cl,\ mmoli = \frac{Cl,\ mg}{Cl,\ mg/mmoli}$$

$$Cl,\ mmoli = \frac{128{,}9}{33{,}45} = 3{,}636\ \text{mmoli de Cl.}$$

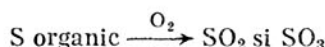
Acesta este numărul de mmoli de Cl din 25,00 ml.

Cantitatea de Cl, în mmoli eliminată în 24 ore va fi egală cu cantitatea de Cl, în mmoli din 1 000 ml

$$3{,}636\ \text{mmoli} \times \frac{1\,000\ ml}{25\ ml} = 145{,}4\ \text{mmoli de Cl/24 ore}$$

Această metodă poate fi aplicată la analiza clorului în multe probe fiziologice. Totuși, dacă în probă sînt prezente proteine acestea vor trebui mai întîi eliminate, deoarece proteinele precipită sub formă de săruri de argint.

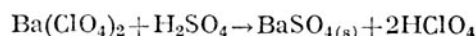
Exemplul 14.4. Un compus de valoare terapeutică cunoscută a fost utilizat ca standard și a fost supus unor analize privind C, H și S. Conținuturile de C și H au fost determinate conform metodelor descrise în cap. 7. Pentru determinarea sulfului s-a folosit un procedeu de combustie prin care o microcantitate din probă a fost arsă într-un curent rapid de oxigen.



$$\text{S organic} \xrightarrow{O_2} SO_2 \text{ și } SO_3$$

Produșii de oxidare au fost colectați într-o soluție diluată de H_2O_2 pentru a asigura conversia cantitativă în SO_3.

Proba folosită a cîntărit 5,206 mg. Cantitatea de SO_3 dizolvată ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$) a fost titrată cu 1,67 ml de $Ba(ClO_4)_2$ în 80% alcool, utilizînd ca indicator de adsorbție roșu de alizarină S. Să se calculeze conținutul de S din probă, în procente, dacă pentru o titrare stoechiometrică efectuată în aceleași condiții 9,00 ml de H_2SO_4 0,01020 F necesită 9,05 ml de $Ba(ClO_4)_2$.



$$Ba(ClO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_{4(s)} + 2HClO_4$$

$$F_{Ba(ClO_4)_2} \times ml_{Ba(ClO_4)_2} = F_{H_2SO_4} \times ml_{H_2SO_4} \times \text{coef. de reacție}$$

$$F_{Ba(ClO_4)_2} \times 9{,}05\ ml = 0{,}01020\ F \times 9{,}00\ ml \times 1$$

$$F_{Ba(ClO_4)_2} = 0{,}01014\ F$$

$$S\,\% = \frac{F_{Ba(ClO_4)_2} \times ml_{Ba(ClO_4)_2} \times \text{coef. de reacție} \times S \times 100}{\text{masa probei}}$$

$$S\,\% = \frac{0{,}01014\ F \times 1{,}67\ ml \times 1 \times 32{,}06\ mg/mmol \times 100}{5{,}206\ mg} = 10{,}43\,\%$$

14.4. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt avantajele titrărilor de precipitare?
2. Care sînt dezavantajele titrărilor de precipitare?
3. Care sînt condiţiile ce trebuie satisfăcute pentru o bună titrare.
4. Să se arate că:

$$pK_{ps}=3pCa+2pPO_4$$

5. Să se explice modul în care, efectul ionului comun, influenţează saltul de titrare într-o titrare de precipitare.

6. Care din următoarele titrări dă un salt de titrare mai mare? (Titrantul este al doilea component)

a. I^-—Ag^+ sau Cl^-—Ag^+
b. F^-—Ca^{2+} sau F^-—Pb^{2+}
c. CrO_4^-—Pb^{2+} sau CrO_4^{2-}—Ag^+
d. F^-—Ag^+ sau F^-—Cd^{2+}

7. Utilizînd produsele de solubilitate să se explice de ce metoda Mohr este adecvată pentru determinarea ionului de clor, dar nu şi pentru determinarea ionului de iod.

8. Să se explice modul în care acţionează un indicator de adsorbţie.

9. Care sînt tehnicile experimentale utilizate pentru mărirea calităţii indicatorilor de adsorbţie folosiţi la detectarea punctelor de echivalenţă?

10. Să se explice de ce într-o titrare Ag-Cl atunci cînd se utilizează diclorofluoresceina, pH-ul soluţiei poate să fie mai mic decît atunci cînd se utilizează fluoresceina.

11. Ce se înţelege printr-o titrare de precipitare diferenţială? Să se dea un exemplu.

12. Carbonatul de plumb are $K_{ps}=5,6\times10^{-14}$. Este Na_2CO_3 un bun titrant pentru titrarea plumbului? Să se explice răspunsul dat.

14.5. PROBLEME

1. Să se calculeze pAg pentru fiecare din următoarele cazuri. Se presupune că volumele sînt aditive:

a*. Un amestec format din 25,4 ml de $AgNO_3$ 0,141 *F* şi 60,0 ml de NaBr 0,0854 *F*.
b. Un amestec format din 35,1 ml de $AgNO_3$ 0,215 *F* şi 41,6 ml de NaBr 0,109 *F*.
c. Un amestec format din 41,1 ml de $AgNO_3$ 0,121 *F* şi 41,1 ml de Na_3PO_4 0,121 *F*.

2*. Să se calculeze pPb^{2+} şi pIO_3^- pentru o soluţie preparată prin amestecarea a 25,0 ml de $Pb(NO_3)_2$ 0,100 *F* şi 25,0 ml de $NaIO_3$ 0,100 *F*.

3*. Să se calculeze pBa^{2+} şi pSO_4^{2-}, dacă în 50,0 ml de Na_3PO_4 0,100 *F* se adaugă: 0; 10,0; 20,0; 40,0; 50,0; 60,0 şi 70,0 ml de $BaCl_2$ 0,100 *F*. Să se facă o reprezentare grafică cu ajutorul datelor obţinute.

4. Să se calculeze pCa^{2+} şi pF^- dacă în 50,0 ml de NaF 0,100 *F* se adaugă: 0; 10,0; 20,0; 40,0; 50,0; 60,0 şi 70,0 ml de $Ca(NO_3)_2$ 0,050 *F*.

5*. Să se calculeze cantitatea de argint, în mg, rămasă în soluţie după ce în 45,0 ml de $AgNO_3$ 0,100 *F* se adaugă 80,0 ml de KCl 0,125 *F*.

6*. Din 20,00 ml de soluţie de KCl rezultă 0,2311 g de precipitat de AgCl. Să se calculeze formularitatea soluţiei de KCl.

7. Care este formularitatea unei soluţii de KSCN dacă 60,00 ml necesită 37,15 ml de $AgNO_3$ 0,1155 *F*.

8*. Bismutul poate fi separat de alte interferenţe prin precipitare sub formă de BiOCl. O probă de bismut cîntăreşte 2,405 g. După precipitarea BiOCl, acesta este redizolvat în HNO_3. În această soluţie se adaugă 30,00 ml de $AgNO_3$ 0,09555 *F*, iar argintul rămas se titrează prin metoda Volhard cu 14,15 ml de KSCN 0,08511 *F*. Să se calculeze conţinutul de Bi_2O_3 din probă, în procente.

9. Zincul poate fi titrat cu ferocianură de potasiu conform reacţiei:



$$3Zn^{2+}+2K_4Fe(CN)_6 \rightarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_{2(s)}+6K^+$$

Se iau 50,0 ml de soluţie de $Zn(NO_3)_2$ şi se titrează cu o soluţie de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,1310 *F*, fiind necesari 18,10 ml. Să se calculeze cantitatea de Zn, mg per ml de soluţie.

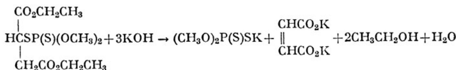
---

* Pentru problemele marcate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrşitul cărţii.

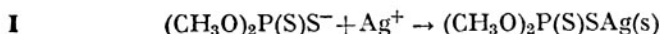
10. Clorul din ser poate fi determinat prin metoda Volhard. O probă de 2,00 ml de ser a fost tratată cu 3,525 ml de $AgNO_3$ 0,1110 *F* și ionii de argint rămași au fost titrați, folosind o microbiuretă, cu 1,802 ml de NaSCN 0,09521 *F* (ca indicator s-a folosit Fe^{3+}). Să se calculeze cantitatea de Cl din ser exprimată în mg de Cl/ml de ser.

11*. O probă de 15,00 ml de soluție de clorură de sodiu a fost titrată cu 53,62 ml de $AgNO_3$ 0,6300 *F*. Să se calculeze cantitatea de NaCl exprimată în grame de NaCl/litru de soluție.

12. Se dau următoarele reacții pentru titrarea argentometrică a ionului de malat, dintr-un insecticid (**I**):



$$\underset{\mathbf{I}}{\overset{CO_2CH_2CH_3}{\underset{CH_2CO_2CH_2CH_3}{HCSP(S)(OCH_3)_2}}} + 3KOH \rightarrow (CH_3O)_2P(S)SK + \begin{matrix} CHCO_2K \\ \| \\ CHCO_2K \end{matrix} + 2CH_3CH_2OH + H_2O$$



$$(CH_3O)_2P(S)S^- + Ag^+ \rightarrow (CH_3O)_2P(S)SAg(s)$$

Să se calculeze cantitatea de ion de malat din probă, în procente, dacă proba cîntărește 1,0000 g și pentru titrare sînt necesari 26,19 ml de $AgNO_3$ 0,1050 *F*.

13*. O bucată de os cîntărind 6,4152 g a fost calcinată, iar reziduul rămas a fost dizolvat la exact 100 ml. S-a luat o probă de 50,0 ml și s-a titrat cu $Th(NO_3)_4$ 0,08411 *F*, utilizînd un electrod F-selectiv și un electrod de calomel saturat. Din curba de titrare s-a determinat că punctul de echivalență se află la 6,53 ml de $Th(NO_3)_4$. Să se calculeze cantitatea de F din os, exprimată în mg.

14. Pentru determinarea fluorurilor organice proba este topită cu Na sau K metalic într-o bombă de nichel special proiectată. Prin operații ulterioare se obține o soluție de fluorură anorganică. O probă care cîntărea 6,428 mg a fost microtitrată după topire, cu 4,118 ml de $Th(NO_3)_4$ 0,004156 *F*.

Pentru detectarea punctului de echivalență s-a folosit un electrod F^--selectiv și un electrod de calomel saturat. Să se calculeze conținutul de F din compusul organic, în procente.

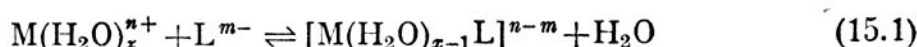
15.
COMPLECŞII ÎN CHIMIA ANALITICĂ. TITRĂRILE CÔMPLEXONOMETRICE

15.1. INTRODUCERE

Un ion complex este acela în care sînt ocupate toate poziţiile de coordinare sau o parte din ele. În general, posibilitatea ca un ion metalic să existe într-o stare simplă necoordinată, apare numai în stare gazoasă, la temperaturi ridicate. Imediat ce ionul metalic este dizolvat într-un solvent, prin ocuparea poziţiilor coordinative, în jurul ionului metalic şi al anionului său se formează un înveliş de solvent (solvatare). Gradul de solvatare şi numărul de molecule de solvent coordinate vor fi determinate de tipul ionului metalic şi de solvent.

Dacă se compară culoarea unor soluţii diluate de $Cu(ClO_4)_2$, $CuSO_4$ şi $CuCl_2$ se observă că cele trei soluţii de Cu^{2+} au o nuanţă de albastru diferite. Se poate trage concluzia că în cele trei soluţii Cu^{2+} este coordinat în mod diferit şi că, între Cu^{2+} şi anioni trebuie să existe un anumit grad de coordinaţie.

O reacţie de complexare în soluţie poate fi descrisă ca fiind aceea în care una sau mai multe molecule de solvent din sfera coordinativă sînt înlocuite printr-un alt grup:



$$M(H_2O)_x^{n+} + L^{m-} \rightleftharpoons [M(H_2O)_{x-1}L]^{n-m} + H_2O \qquad (15.1)$$

unde L poate fi o moleculă sau un ion încărcat electric. În reacţia (15.1) grupurile aqua rămase pot fi înlocuite în mod succesiv prin L, producîndu-se o serie de complecşi cum sînt:

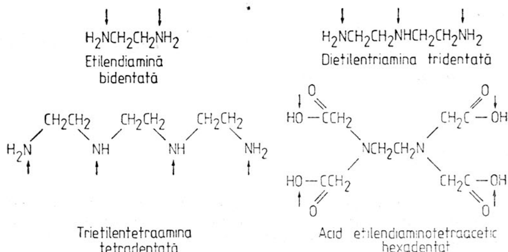


$$[M(H_2O)_{x-2}L_2]^{n-2m},\ [M(H_2O)_{x-3}L_3]^{n-3m} \quad \text{etc.}$$

În reacţia (15.1), ionul metalic din complex este numit ion central, iar grupurile legate de ionul central sînt liganzi (numiţi şi agenţi de complexare sau grupuri coordinative). Numărul maxim de liganzi care pot fi legaţi prin coordinare de ionul central este dat de numărul de coordinaţie al ionului central. Fiecare ion metalic are propriul său număr de coordinaţie caracteristic. În mod frecvent, el poate avea mai mult decît un singur număr de coordinaţie. (În cristalografie, coordinaţia reprezintă numărul de atomi vecini şi poate fi egal sau nu cu numărul de coordinaţie etalat în complecşi).

Liganzii, care sînt ataşaţi de ionul central numai într-o singură poziţie, sînt numiţi liganzi monodentaţi. Marea majoritate a acestora sînt anorganici, exemple tipice fiind: H_2O, NH_3 şi halogenurile. Atunci cînd liganzii au două sau mai multe locuri de coordinaţie poartă numele de liganzi polidentaţi. În mod obişnuit, aceştia sînt molecule sau ioni organici. O moleculă sau un ion cu două poziţii de coordinare este bidentat, cu trei este tridentat, cu patru este tetradentat. Pentru cinci şi şase se folosesc prefixele penta- şi respectiv hexa-. În tabelul 15.1 sînt prezentate cîteva exemple.

Tabelul 15.1. **Exemple de liganzi polidentați[a)]**



[a)] În ligand, atomii care sînt implicați în coordinație sînt indicați prin săgeți.

În sistemele de tip polidentat, coordinarea are ca rezultat formarea ciclurilor. Acest tip special de compus de coordinare este numit chelat, iar liganzii implicați în coordinare se numesc agenți de chelatizare.

Este posibil ca un compus de coordinare să conțină doi sau mai mulți ioni centrali. În aceste sisteme, unii liganzi vor juca rolul de punți de coordinare (pot coordina prin aceeași grupă doi atomi metalici), iar compusul de coordinare rezultat este denumit complex polinuclear.

Fiecare tip de coordinare are o geometrie proprie. În chimia analitică cele mai întîlnite numere de coordinație sînt 2; 4 și 6. În tabelul 15.2 sînt

Tabelul 15.2. **Coordonația și geometria complecșilor folosiți în chimia analitică**

Nr. de coordinare	Tip	Descriere	Configurație	Exemple
2	Liniar	Doi liganzi la capetele opuse ale unei axe care trece prin ionul central	X—M—X	$[H_3N—Ag—NH_3]^+$
4	Tetraedric	Patru liganzi la colțurile unui tetraedru cu atomul central localizat în centru		$[FeCl_4]^-$
4	Pătrat planar	Patru liganzi la colțurile unui pătrat al cărui plan conține atomul central		Complex de Ni al dimetilglioximei
6	Octaedric	Patru liganzi se află la colțurile unui pătrat, unul deasupra și altul dedesubtul planului, care conține ionul central, din centrul octaedrului		Complecși metalici ai acidului etilendiaminotetraacetic

prezentați complecșii avînd aceste trei numere de coordinație și tipul de geometrie posibilă pentru fiecare coordinare.

Principalele proprietăți ale ionului metalic și ale ligandului, care influențează coordinarea sînt:

1. *Mărimea și sarcina electrică.* Acești factori au o influență puternică asupra legăturilor și forțelor electrostatice.

2. *Dipolul.* Valoarea momentului dipolului va indica mărimea separării sarcinii într-un ligand, aceasta influențînd capacitatea sa de a acționa electrostatic sau de a dona electroni.

3. *Deformabilitatea ionului central.* În prezența unui cîmp de electroni structura electronică a ionului central va fi modificată. În general, deformabilitatea crește pe măsură ce crește, numărul substanțelor electronice interioare.

4. *Capacitatea de polarizare a ligandului.* Structura electronică a ligandului va fi afectată de prezența unui cîmp electric furnizat de ionul metalic, efectul fiind mai mare cu cît este mai mare cîmpul electric.

5. *Alți factori* care trebuie luați în considerație sînt: condițiile spațiale, tăria hidratării, proprietățile dielectrice etc.

Chimistul analist trebuie să înțeleagă foarte bine procesul de coordinare, din două motive. În primul rînd, această informație poate fi utilizată pentru anticiparea structurilor liganzilor cu proprietăți corespunzătoare pentru a fi folosiți în analize. În al doilea rînd, multe reacții chimice și biochimice fundamentale (sinteze organice și anorganice, reacții enzimatice, reacții metabolice, reacții necesare pentru autorizarea medicamentelor etc.) implică coordinarea și, prin urmare pentru cercetarea și înțelegerea acestor procese este necesară o cunoaștere aprofundată a modului în care are loc coordinarea.

15.2. CLASIFICAREA LIGANZILOR

Liganzii pot fi clasificați în mai multe feluri. Unul din cele mai evidente este clasificarea în liganzi organici sau anorganici (vezi tabelul 15.3). În general, în chimia analitică liganzii organici au un cîmp de aplicații mult mai larg.

Liganzii organici pot fi împărțiți în formatori de sare și în chelați. Mai departe, chelații pot fi împărțiți în chelați care implică formarea unui ciclu sau a unor cicluri multiple. În grupul chelaților care formează un singur ciclu pot fi liganzi la care, prin reacția de coordinare, se pot înlocui doi ioni de hidrogen, unul singur sau niciunul.

În tabelul 15.3 sînt prezentate exemple din fiecare dintre aceste clase.

15.3. STABILITATEA

Înțelegerea formării și disocierii complecșilor permite anticiparea și/sau calcularea condițiilor experimentale optime pentru analizele bazate pe complexare. De asemenea, pentru determinarea constantelor acestor reacții trebuie să existe tehnici precise, astfel încît să se explice comportarea noilor sisteme chimice care sînt influențate prin complexare.

Constantele care caracterizează formarea și disocierea complecșilor, derivă din principiile de echilibru. Astfel, pentru formarea complexului

Tabelul 15.3. **Clasificarea liganzilor folosiţi în chimia analitică**

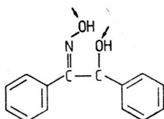
Anorganici

Moleculă neutră	Unidentaţi	Ioni negativi	
NH_3	CN^-	SCN^-	F^-
NH_2OH	NO_2^-	CH_3COO^-	Cl^-
H_2O	OH^-	NO_3^-	Br^-
	HCO_3^-	BO_2^-	I^-
		Bidentaţi	
	$S_2O_3^{2-}$	SO_4^{2-}	BO_3^{3-}
	SO_3^{2-}	PO_4^{2-}	$C_2O_4^{2-}$

Organici

Bidentaţi

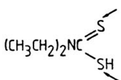
Pierderea a doi ioni de hidrogen



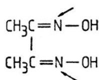
α-Benzoinoximă

RAsO(OH)$_2$
Acizi alchil-sau arilarsonici

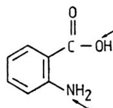
Pierderea unui ion de hidrogen



Acid dietilditiocarbamic

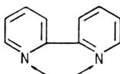


Dimetilglioxima

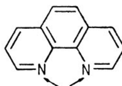


Acid *o*-aminobenzoic

Nu pierde nici un ion de hidrogen



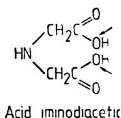
2,2′-Bipiridină



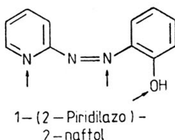
1,10-Fenantrolină

Tabelul 15.3 (continuare)

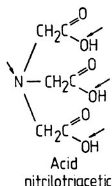
Policiclici



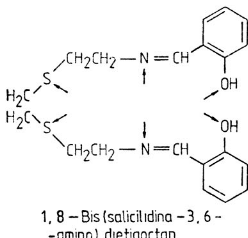
Acid iminodiacetic



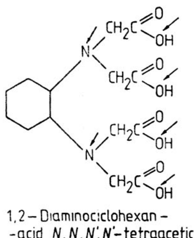
1-(2-Piridilazo)-2-naftol



Acid nitrilotriacetic

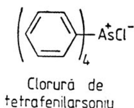


1,8-Bis(salicilidina-3,6-amino)dietiaoctan

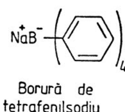


1,2-Diaminociclohexan-acid *N,N,N',N'*-tetraacetic

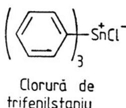
Acid etilendiaminotetraacetic (v. tabelul 15.1) care formează săruri [a]



Clorură de tetrafenilarsoniu



Borură de tetrafenilsodiu

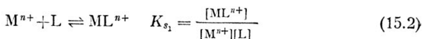


Clorură de trifenilstaniu

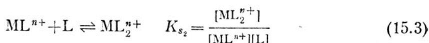
---

[a] Pentru alte exemple vezi tabelul 15.1. Pozițiile de coordinație sînt marcate prin săgeți. Există și mulți alți liganzi. Totuși, în multe cazuri, atomii implicați în coordinație nu pot fi stabiliți cu certitudine. De asemenea, este posibil și ca molecule de solvent să ocupe pozițiile de coordinație ale ionului metalic. În tabel nu se prezintă exemple pentru formarea de dimer, trimer→oligomer.

ML_2^{n+}, pot fi scrise următoarele expresii, pentru echilibrele și constantele de formare succesive:



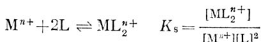
$$M^{n+} + L \rightleftharpoons ML^{n+} \quad K_{s_1} = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]} \tag{15.2}$$



$$ML^{n+} + L \rightleftharpoons ML_2^{n+} \quad K_{s_2} = \frac{[ML_2^{n+}]}{[ML^{n+}][L]} \tag{15.3}$$

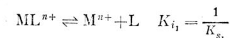
unde K_{s_1} și K_{s_2} sînt constantele de stabilitate (aceleași ca și constantele de formare pentru care se utilizează simbolul K_f) pentru prima etapă și respectiv, pentru a doua.

Echilibrul global și expresia constantei sale de formare pot fi scrise astfel:



$$M^{n+} + 2L \rightleftharpoons ML_2^{n+} \quad K_s = \frac{[ML_2^{n+}]}{[M^{n+}][L]^2}$$

În mod alternativ, se pot utiliza și constantele de instabilitate, K_i (sau constante de disociere, K_d), care sînt inversul constantelor de stabilitate



$$ML^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + L \quad K_{i_1} = \frac{1}{K_{s_1}}$$

Există posibilitatea ca, utilizînd activitățile și coeficienții de activitate, să se determine constantele „adevărate".

Totuși, în practică, acest lucru este foarte dificil. În mod obișnuit, constantele sînt determinate la tării ionice fixe, în soluții moderat diluate astfel încît, este justificată aproximarea că activitatea este egală cu concentrația. Așa cum s-a subliniat anterior, mulți complecși au. în apă, o solubilitate limitată, fiind necesară folosirea unui amestec apă-solvent organic sau numai a solvenților organici. Acest gen de probleme trebuie luat în considerare în special, atunci cînd se compară stabilitățile diferiților complecși.

Factorii care au o influență majoră asupra stabilității complecșilor sînt:

1. *Bazicitatea ligandului.* În general, stabilitatea unei serii de complecși care conțin o grupare bazică poate fi corelată cu capacitatea ligantului de a accepta un proton (relația Brönsted); cu cît ligandul are o bazicitate mai mare, cu atît complexul este mai stabil.

2. *Numărul ciclurilor chelatice metalice per ligand.* Creșterea numărului de cicluri chelatice între fiecare ligand și ionul metalic, conduce la creșterea stabilității chelatului. (Efectul chelatic).

3. *Mărimea ciclului chelatic.* În general, cei mai stabili complecși se realizează prin formarea ciclurilor cu cinci sau șase atomi. De asemenea, liganzii care formează chelați vor fi mai stabili decît liganzii care formează complecși.

4. *Efectele de rezonanță.* Rezonanța poate avea o influență asupra faptului dacă se formează un ciclu cu cinci sau cu șase atomi, influențînd stabilitatea și prin efectele conjugate.

5. *Efectele sterice.* Acestea reprezintă un factor de mărime fiind, deci, o combinație între condițiile spațiale ale ligandului, distanțele între pozițiile de coordinare și mărimea ionilor metalici centrali.

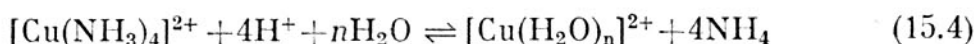
6. *Natura ligandului.* Stabilitatea va fi influențată de tipul legăturii formate între ligand și ionul metalic.

7. *Natura ionului metalic.* Ionul metalic influențează tipul legăturii dintre ligandul donor de atomi și ionul metalic. Cu cît legătura se apropie mai mult de tipul legăturilor electrostatice, cu atît complexul este mai stabil.

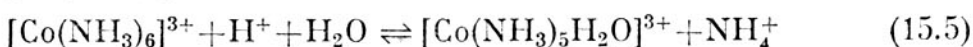
15.4. CINETICA

Mărimea constantei de echilibru nu scoate în evidență modul în care sistemul ajunge la echilibru sau cît timp trece pînă ce se ajunge la echilibru. Aceste două importante aspecte ale reacțiilor de complexare pot fi discutate din punct de vedere cantitativ, numai după elucidarea cineticii.

Reacția de complexare poate implica o serie de etape complicate, timpul necesar pentru reacție putînd varia într-un domeniu foarte larg. De exemplu, reacția (15.4) este terminată, în mod virtual, chiar în timpul necesar amestecării soluțiilor, pe cînd reacția (15.5) decurge foarte încet.



$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ + nH_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_n]^{2+} + 4NH_4 \qquad (15.4)$$



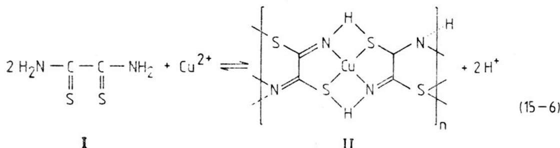
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + H^+ + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + NH_4^+ \qquad (15.5)$$

Pentru a se descrie modul în care decurge reacția, se folosesc termenii de „inert“ și „labil“. Complexul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ este un complex labil, pe cînd $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este un complex inert. Prin definiție, un complex labil este acela care suferă o reacție în timpul amestecării, considerînd condițiile experimentale aproximativ „normale“ (timpul de amestecare egal cu 1 minut temperatura camerei și soluții 0,1 F). Un complex inert, în condiții normale participă în reacții, care se desfășoară prea încet, pentru a fi măsurate prin metode convenționale. Termenii „inert“ și „labil“ nu trebuie să fie confundați cu stabilitatea complexului. Între constanta de stabilitate pentru formarea complexului și desemnarea acestuia drept inert sau labil, nu există nici o legătură.

15.5. AVANTAJE ȘI ASPECTE PRACTICE ALE COMPUȘILOR DE COORDINARE

Compușii de coordinație posedă o varietate de proprietăți fizice și chimice, care sînt foarte utile pentru un chimist analist. În cele ce urmează sînt prezentate cîteva dintre cele mai importante proprietăți.

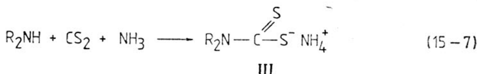
Producerea culorii caracteristice. Formarea unui compus de coordinație colorat poate pune în evidență prezența unui ion metalic sau a unui anion. De exemplu, dacă pe o hîrtie de filtru se pune o picătură de soluție neutră de Ca^{2+}, se ține hîrtia deasupra vaporilor de amoniac și se tratează cu o picătură de soluție alcoolică de ditiooxamidă (acid rubeanic) 1%, I, se observă un colorit negru sau verde datorat formării compusului de coordinație polimeric, II, care indică prezența cuprului



Cuprul poate fi detectat pînă la o limită de 0,006 μg.

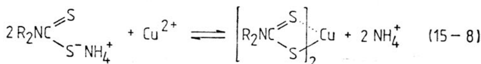
Se cunosc și alte metode de analiză în picătură, bazate pe formarea unor compuși de coordinație.

Multe metode de analiză în picătură implicînd formarea unui compus de coordinație sînt utilizate pentru detectarea prezenței unui grup funcțional organic. De exemplu, o amină secundară poate fi convertită într-un derivat de ditiocarbamat, **III**, care va coordina cu Cu^{2+} pentru a forma un produs brun-roșcat solubil în $CHCl_3$, rezultînd o soluție de culoare roșiatică.



$$R_2NH + CS_2 + NH_3 \longrightarrow R_2N{-}C({=}S){-}S^- NH_4^+ \qquad (15-7)$$

III



$$2\,R_2NC({=}S)S^- NH_4^+ + Cu^{2+} \rightleftharpoons [R_2NC(S)S]_2Cu + 2\,NH_4^+ \qquad (15-8)$$

Întrucît intensitatea culorii soluției este proporțională cu concentrația compusului de coordinație, reacția (15.8) poate fi utilizată și pentru determinarea cantitativă a cuprului. Cantitatea minimă de Cu^{2+} detectată, folosind dietilamoniu dietiltiocarbamat, este de 5 μg de Cu^{2+} per 50 ml de solvent $CHCl_3$. Această metodă este tipică pentru multe reacții de coordinație utilizate în mod curent pentru determinarea spectrofotometrică a cationilor și anionilor anorganici sau pentru determinarea compușilor organici.

Formarea complecșilor este adeseori utilizată pentru detectarea punctului de echivalență în procedeele volumetrice (au fost prezentate cîteva exemple). Un exemplu tipic îl reprezintă metoda Volhard descrisă în cap. 14. În titrările redox se folosește feroina sau alți derivați înrudiți (v. cap. 11). Acesta este un caz special, întrucît, o schimbare în starea de oxidare provoacă scoaterea fierului din compusul de coordinație. Coordinația este implicată, probabil, într-un anumit grad și în funcționarea indicatorilor de adsorbție (cap. 14). După cum se va vedea mai tîrziu, compușii de coordinație și schimbările de culoare rezultate reprezintă o metodă excelentă pentru detectarea punctelor finale în titrările chelatometrice.

Solubilitatea. Conversia unei substanțe într-un compus de coordinare are adeseori drept rezultat o schimbare substanțială a solubilității. Acest fapt este utilizat în mod avantajos în gravimetrie (v. tabelul 7.21) și în procedeele de separare.

Utilizarea agenților de precipitare organici are numeroase avantaje în comparație cu agenții de precipitare anorganici. Cel mai important este că, în general, agenții de precipitare organici oferă un grad înalt de selectivitate. În plus, compușii de coordinare insolubili derivați din agenți de precipitare organici nu prezintă, în general, coprecipitări ionice și au o masă moleculară ridicată. Datorită acestei ultime proprietăți, din mici cantități de substanță precipitată rezultă un precipitat cu masa ridicată, astfel că erorile de filtrare și cîntărire devin mai puțin semnificative și metoda poate fi aplicată în cazul unor cantități din probă mai mici.

Atunci cînd complexul este cationic, pentru neutralizare se poate folosi un anion organic voluminos. Tipul de anion folosit este determinat de proprietățile de solubilitate dorite. În mod analog, dacă complexul este anionic, tipul cationului ales va influența solubilitatea sa.

Conversia speciilor de determinat în compușii de coordinare influențează și solubilitatea în solvenți organici, acest fapt fiind foarte mult folosit în analizele cantitative. De exemplu, compusul de coordinare format între Cu^{2+} și dietilditiocarbamat este insolubil. Totuși, întrucît precipitatul este solubil în $CHCl_3$ există posibilitatea determinării spectrofotometrice a cuprului, datorită culorii complexului în $CHCl_3$.

Diferențele de solubilitate pot fi folosite pentru separarea unor specii față de altele. De exemplu, prin folosirea unui agent de precipitare organic, un anumit component dintr-un amestec poate forma un compus de coordinare insolubil, în timp ce ceilalți formează compuși de coordinare solubili sau nu intră în reacție. În mod similar, acțiunea de precipitare poate fi folosită pentru concentrarea unui constituent aflat sub formă de urme.

O altă tehnică de separare constă în a lăsa amestecul să se distribuie între două faze nemiscibile. Dacă se aleg solvenții adecvați, una din faze va conține un compus de coordinare, în timp ce cealaltă va conține restul amestecului în formă coordinată sau necoordinată. Gradul de distribuție în cele două faze este influențat de condițiile experimentale cum sînt: *p*H-ul, nivelul concentrațiilor, concentrația electrolitului inert etc. Această tehnică de separare poartă numele de extracție cu solvenți (v. cap. 27).

Cromatografia. La fel ca și extracția cu solvenți, cromatografia este o metodă de separare foarte importantă, multe din aplicațiile sale fiind bazate pe formarea complecșilor.

De exemplu, într-o soluție de acid clorhidric, Fe^{3+} formează cloro complecși:



$$Fe^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons FeCl_4^- \qquad (15.9)$$

În realitate, în soluție pot fi prezente cinci specii de fier:

$FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$ și $FeCl_4^-$, cea dominantă fiind determinată de constanta de echilibru pentru fiecare etapă și de concentrația de HCl. Pentru simplificare, să considerăm că reacția (15.9) descrie condițiile de echilibru. Prin creșterea concentrației de acid clorhidric, complexul de fier este reținut de anionii unei rășini.



$$RN(R')_3^+Cl^- + FeCl_4^- \rightleftharpoons RN(R')_3^+FeCl_4^- + Cl \qquad (15.10)$$

unde R este o matrice din rășină polimerizată. După ce concentrația acidului clorhidric se reduce sub 1 *M*, complexul de fer disociază (reversul reacției (15.9)) și fierul iese din coloană. Pentru alți ioni metalici se folosesc concentrații de HCl diferite. În consecință, separarea amestecurilor de ioni metalici poate fi controlată prin concentrația de HCl.

Metodele de separare cromatografice pot utiliza diverse tipuri de agenți de complexare. În afară de rășinile schimbătoare de ioni, ca suport se pot folosi și alte materiale, stabili, separarea realizîndu-se și datorită altor proprietăți ca diferențele de solubilitate sau de volatilitate ale compușilor de coordinare. Aceste metode de separare vor fi prezentate în cap. 22—27.

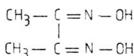
Selectivitatea. Mulți liganzi formează complecși stabili numai cu anumiți ioni centrali. De exemplu, dimetilglioxima, (DGM) (**IV**), formează complecși insolubili, stabili cu Ni(II) și Pd(II). Sînt și alți ioni metalici care formeazăcomplecși cu DMG, dar aceștia sînt solubili sau sînt foarte instabili. Așadar, DMG este specifică pentru Ni(II) și Pd(II).

În mod frecvent, selectivitatea unui agent de complexare poate fi îmbunătățită printr-o ușoară modificare a structurii sale. Compusul 8-hidroxi-

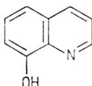
chinolina (**V**) va precipita Mg(II) și Al(III), precum și alți cîțiva ioni metalici. Din acest motiv, reactivul nu poate fi folosit, sub această formă, pentru separarea Mg(II) și Al(III).

Totuși, dacă în poziția 2 se introduce o grupare metil, 2-metil-8-hidroxichinolina (**VI**) reactivul va complexa numai cu Mg(II).

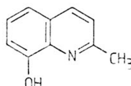
Gruparea metil împiedică steric formarea complexului de Al(III):



IV

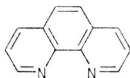


V

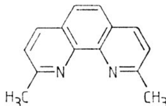


VI

O situație similară este și cu 1, 10-fenantrolina (**VII**) care formează atît cu Fe(II) cît și cu Cu(I) un complex colorat. Atunci cînd în poziția 2 și 9 se introduce cîte o grupare metil, reactivul (**VIII**) reacționează numai cu Cu(I).



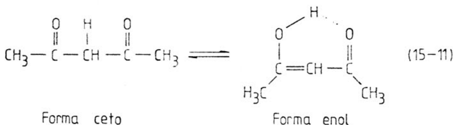
VII



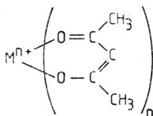
VIII

Acești doi reactivi sînt utilizați pe scară largă la determinarea spectrofotometrică a fierului și a cuprului.

Alt exemplu este acetilacetona (**IX**) și derivații săi.



Chelatizarea are loc datorită înlocuirii hidrogenului acid și coordinării prin doi oxigeni:



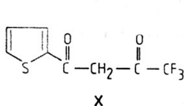
n = sarcina ionului metalic

Acest reactiv are multe aplicații și formează complecși cu majoritatea elementelor tranziționale.

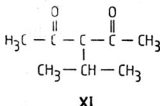
Proprietățile acetilacetonei pot fi variate foarte mult prin modificări de structură. Complecșii α — tenoiltrifluoracetonei, (**X**), sînt similari cu com-

plecșii acetilacetonei, cu excepția faptului că primii sînt: (1) mai solubili în benzen și alți cîțiva solvenți nemiscibili cu apa și (2) se formează la un pH mai scăzut. Grupul tiofenic conferă solubilitate, în timp ce proprietățile electronegative ridicate ale atomilor de tiofen și fluor conduc la un ligand avînd o aciditate mai mare în comparație cu acetilacetona.

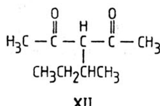
Dacă în acetilacetonă, pe carbonul 3 se plasează grupări izopropil (**XI**) sau *sec*-butil (**XII**), se produce o împiedicare sterică. Aceasta întîrzie formarea complecșilor, astfel că nu mai apar complecși de Fe(III) și Cu(II) colorați.



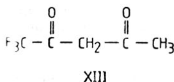
X



XI



XII



XIII

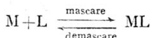
Introducerea unor atomi de fluor în derivații acetilacetonei, va mări nu numai aciditatea compusului, dar și presiunea de vapori a complecșilor. Această creștere a volatilității, este utilizată în mod avantajos, pentru separarea ionilor metalici prin cromatografia de gaze. În acest scop sînt folosiți cîțiva reactivi, cel mai des utilizat fiind trifluoroacetilacetona (**XIII**).

Mascarea. Aplicarea agenților de „mascare" împiedică participarea în reacție a altor specii decît cele studiate. În majoritatea cazurilor mascarea implică adăugarea unui compus de coordinare, care formează complecși numai cu speciile interferate.

Rezultatul constă în reducerea concentrației ionului interferat pînă la un nivel care nu mai face obiectul reacțiilor uzuale. Așadar, nu mai este necesară o separare pentru înlăturarea interferențelor.

Principalul avantaj al mascării ca mijloc de eliminare a interferențelor, este simplitatea sa. Prin adăugarea unui exces de agent de mascare, adeseori este posibilă minimalizarea sau completa eliminare a efectelor de interferență ale diverșilor ioni. Acest lucru este realizat în timp scurt și fără echipament special.

Demascarea. Procesul de demascare este inversul mascării. Cele două procese pot fi reprezentate astfel:



$$M + L \underset{\text{demascare}}{\overset{\text{mascare}}{\rightleftharpoons}} ML$$

Prin demascare, interferențele sînt eliberate, astfel încît pot fi studiate sau analizate.

În general, demascarea se face prin două metode:

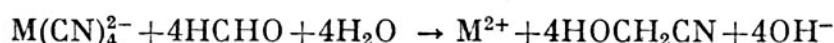
(1) prin schimbarea drastică a concentrației ionului de hidrogen; (2) prin formarea unui nou complex sau a altui compus neionizat, care este mai stabil decît speciile mascate.

Prima metodă poate fi ilustrată prin eliberarea ionilor metalici mascați cu ajutorul ionului de cianură. Mulți dintre ionii metalici grei formează, cu

ionul de cianură, complecşi relativ stabili. Dacă se adaugă un acid mineral tare, complexul este desfăcut, în favoarea formării de acid cianhidric.

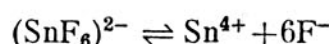
În unele cazuri se poate utiliza o creştere a pH-ului. De exemplu, complecşii Al-oxalat, Zr-F şi Fe-SCN sînt descompuşi, dacă soluţia devine bazică. Precipitatul de oxid metalic hidratat, care se formează, este filtrat eliminîndu-se agentul de mascare şi apoi sărurile bazice sînt redizolvate.

Cea de a doua metodă este ilustrată prin următorul exemplu. Complecşii cianuraţi pot fi desfăcuţi prin adăugare de formaldehidă

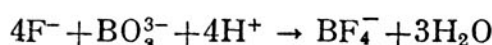


$$M(CN)_4^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow M^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

În cazul complecşilor fluoruraţi, metalul poate fi eliberat prin adăugarea unui borat. De exemplu:



$$(SnF_6)^{2-} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 6F^-$$



$$4F^- + BO_3^{3-} + 4H^+ \rightarrow BF_4^- + 3H_2O$$

O a treia metodă care poate fi aplicată este descompunerea chimică. Pentru ca această metodă să dea rezultate bune, este necesar ca reacţia să decurgă în condiţii moderate, astfel încît să nu se piardă sau să se schimbe speciile mascate.

În general, mascarea este folosită pentru orice măsurătoare în care sînt implicate soluţii. În consecinţă, sfera determinărilor gravimetrice, redox, chelatometrice, electrometrice şi spectrofotometrice este mult mărită, nefiind necesară utilizarea unor procedee de separare.

Metode titrimetrice. Unii liganzi pot fi folosiţi ca titranţi în analizele cantitative. Această aplicaţie a reacţiilor de coordinare este la fel de importantă ca şi analizele spectrofotometrice şi din acest motiv va fi tratată ca un subiect aparte.

15.6. TITRĂRI COMPLEXONOMETRICE*

O titrare complexonometrică este aceea în care, în timpul adăugării titrantului în soluţia de probă, se formează un complex stoechiometric solubil şi nedisociat. Tehnicile prin care se realizează această operaţie sînt tipice pentru procedeele de titrare volumetrică. Metoda generală are trei puncte principale:

(1) alegerea unui agent de chelatizare adecvat; (2) alegerea condiţiilor experimentale care conferă o titrare optimă (acestea vor include controlul pH-ului şi prezenţa liganzilor competitivi) şi (3) alegerea unei metode adecvate pentru detectarea punctului de echivalenţă al titrării.

Titrările complexonometrice îmbină avantajele şi dezavantajele pe care le au, în mod individual, metodele de titrare şi formarea complecşilor. De exemplu, cu toate că produsul reacţiei (un complex) este nedisociat, acesta nu va da erori de coprecipitare, ca în cazul titrărilor de precipitare. Faptul că agentul de complexare coordinează numai cu anumiţi ioni metalici conferă selectivitate. Totuşi, stoechiometria nu este la fel de bine definită ca în cazul titrărilor de precipitare, de neutralizare sau redox. Dacă agentul de complexare este un compus organic, trebuie să se dea atenţie solubilităţii sale.

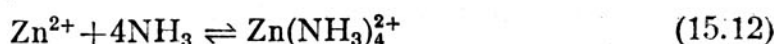
---

* O titrare complexonometrică se referă la utilizarea ca titrant a oricărui fel de ligand, în timp ce, titrările chelatometrice implică folosirea ca titrant numai a agenţilor de chelatizare.

15.7. TITRANŢI

Mulţi liganzi monodentaţi formează o serie de complecşi în etape succesive fiecare etapă implicînd o constantă de formare. În mod uzual, valorile constantelor sînt mici, adeseori fiind aproape similare, astfel că reacţia de titrare nu are o stoechiometrie definită cu claritate. Deoarece nu se formează un singur compus stoechiometric, punctul de echivalenţă este greu de observat.

De exemplu, pentru determinarea zincului (II), ca titrant se poate folosi amoniacul, conform reacţiei:

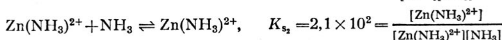


$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad (15.12)$$

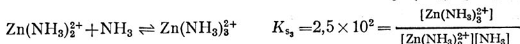
Totuşi, reacţia (15.12) nu dă o reprezentare adevărată a ceea ce se întîmplă în soluţie, deoarece are loc o formare în trepte a complecşilor de zinc-amoniac:



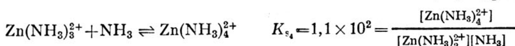
$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}, \qquad K_{s_1} = 1,9 \times 10^2 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]}$$



$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}, \qquad K_{s_2} = 2,1 \times 10^2 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}][NH_3]}$$



$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_3^{2+} \qquad K_{s_3} = 2,5 \times 10^2 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}$$



$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+} \qquad K_{s_4} = 1,1 \times 10^2 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}$$

Pentru reacţia (15.12), constanta de formare va fi:

$$K_s = K_{s_1} K_{s_2} K_{s_3} K_{s_4} = 4,25 \times 10^8$$

Deci, un amestec de NH_3 cu Zn^{2+}, într-un raport molar de 4 : 1 va fi, de departe, favorabil formării produşilor. Cînd se ia în considerare o formare în trepte succesive, calculul la un raport molar de patru NH_3 la un Zn^{2+}, ilustrează că în soluţie ionul de zinc este prezent sub cinci forme: Zn^{2+}, $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$ şi $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Concentraţia fiecăruia creşte în ordinea prezentată. De exemplu, concentraţia de $Zn(NH_3)_4^{2+}$ nu este chiar de 2 ori mai mare decît concentraţia de $Zn(NH_3)_3^{2+}$. În consecinţă, nu se va observa un punct stoechiometric pentru fiecare din rapoartele de amoniac/zinc (II) de 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3 şi 1 : 4. Dacă se urmăreşte modificarea concentraţiei de Zn^{2+} pe măsura adăugării amoniacului, în mod experimental se observă o modificare gradată. Nu se observă nici un punct în care concentraţia de Zn^{2+} suferă o descreştere abruptă. Acest dezavantaj este caracteristic pentru multe alte sisteme care utilizează ca titranţi agenţi de complexare monodentaţi. În plus mulţi agenţi de complexare monodentaţi coordinează la o viteză prea mică, neputînd fi utilizaţi într-un procedeu volumetric.

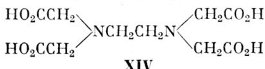
Deşi liganzii organici polidentaţi formează complecşi mult mai stabili, folosirea lor ca titranţi este mult limitată din cauza a doi factori. Aceştia sînt: (1) în majoritatea cazurilor vitezele de reacţie, deşi rapide, nu sînt adecvate tehnicilor de titrare directe şi (2) pînă cînd ionul metalic este complet coordinat formarea decurge tot în trepte. În general, diferenţele de stabilitate pentru fiecare treaptă sînt mai mari decît în cazul liganzilor monodentaţi, dar este încă destul de dificilă stabilirea unei reacţii stoechiometrice exacte.

După 1940 au fost folosiţi, ca titranţi, acizii poliaminocarboxilici şi poliaminele. Aceşti agenţi de chelatizare sînt unici, întrucît posedă proprietăţile cerute unor buni titranţi.

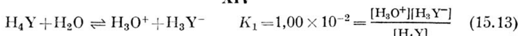
Acizii poliaminocarboxilici. Acizii poliaminocarboxilici combină proprietăţile de coordinare ale azotului din gruparea amino şi ale grupărilor carboxilice.

Primul grup are o puternică tendinţă de a coordina cu Co, Ni, Cu, Zn, Cd şi cu alţi ioni metalici, care formează complecşi cu amoniacul. Cea de a doua grupare, la fel ca şi ionul acetat, prezintă tendinţa de a coordina cu aproape toţi ionii metalici. Luate individual, cele două grupări formează complecşi slabi cu ionii metalici. Dacă cele două grupări sînt aranjate în mod adecvat, într-o singură moleculă astfel încît aceasta să acţioneze ca un ligand polidentat avînd ionul metalic coordinat cu azotul şi oxigenul carboxilic se observă o creştere semnificativă a stabilităţii. În plus, coordinările multiple prin intermediul azotului şi oxigenului şi formarea ciclurilor cu cinci legături vor mări efectul de chelatizare şi stabilitatea complexului.

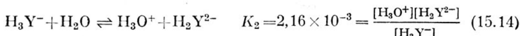
Acest lucru se realizează înlocuind hidrogenii din amoniac cu grupări acetat, prin intermediul unei metode de sinteză adecvate. Cercetările ulterioare, efectuate cu aceşti reactivi, au condus la sinteza acidului etilendiamino-*N*, *N*, *N'*, *N'*-tetraacetic, EDTA (**XIV**)*.



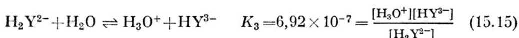
XIV



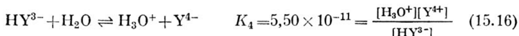
$$H_4Y + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_3Y^- \qquad K_1 = 1{,}00 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} \qquad (15.13)$$



$$H_3Y^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2Y^{2-} \qquad K_2 = 2{,}16 \times 10^{-3} = \frac{[H_3O^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \qquad (15.14)$$



$$H_2Y^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HY^{3-} \qquad K_3 = 6{,}92 \times 10^{-7} = \frac{[H_3O^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \qquad (15.15)$$



$$HY^{3-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Y^{4-} \qquad K_4 = 5{,}50 \times 10^{-11} = \frac{[H_3O^+][Y^{4+}]}{[HY^{3-}]} \qquad (15.16)$$

În tabelul 15.4 se dau logaritmii constantelor de stabilitate pentru o serie de complecşi, zinc : acizi aminocarboxilici, 1 : 1. În unele cazuri, este posibilă o coordinare adiţională. Efectul de chelatizare creşte rapid, odată cu creşterea numărului poziţiilor de coordinare din ligand, ceea ce conduce la o creştere puternică a stabilităţii. Pentru NTA şi EDTA vitezele de reacţie sînt rapide şi stabile, formîndu-se un complex stoechiometric 1 : 1 zinc : ligand. Constantele de stabilitate pentru complecşii realizaţi între aceşti liganzi şi alţi ioni metalici sînt date în Anexa V.

Deşi ca titrant se poate folosi şi NTA, cel mai bun este EDTA. Folosind ca titrant EDTA, au fost puse la punct titrări directe sau indirecte pentru determinarea aproape a tuturor ionilor metalici şi pentru mulţi anioni.

---

*EDTA, denumit şi acidul (etilendinitrilo) tetraacetic are mai multe denumiri comerciale: Versene, Complexone III, Nallapon, Sequestrene, Trilon B, Idranol III etc. Întrucît EDTA are patru hidrogeni înlocuibili, molecula poate fi reprezentată, în mod convenabil, prin formula H_4Y. În această carte. H_4Y sau formele sale ionizate (H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-}, Y^{4-}) sînt utilizate în situaţiile în care se dă importanţă unei anumite specii de EDTA din soluţie. Pe de altă parte, simbolul EDTA este utilizat pentru a reprezenta prezenţa ligandului atunci cînd forma sa este implicată prin condiţiile experimentale necesare (în general, aceasta va fi specia H_2Y^{2-}).

Tabelul 15.4. **Logaritmii constantelor de stabilitate pentru complecşii Zn: ligand (1:1)**

Ligandul	Structura	Log $K^{e)}$
Amoniac	NH_3	2,28
Acid aminoacetic (glicină)[a]	$NH_2CH_2CO_2H$	5,33
Acid iminodiacetic[b]	$NH(CH_2CO_2H)_2$	7,03
Acid nitrilotriacetic (NTA)[c]	$N(CH_2CO_2H)_3$	10,45
Acid etilendiaminotetraacetic (EDTA)[d]	$CH_2N(CH_2CO_2H)_2$ | $CH_2N(CH_2CO_2H)_2$	16,5

a) $pK_{a1}=2,35$ (H_2A^+); $pK_{a2}=9,78$ (HA).
b) $pK_{a1}=2,73$; $pK_{a2}=9,46$.
c) $pK_{a1}=1,97$; $pK_{a2}=2,57$; $pK_{a3}=9,81$.
d) $pK_{a1}=2,00$; $pK_{a2}=2,67$; $pK_{a3}=6,16$; $pK_{a4}=10,26$.
e) Valorile pentru complecşii formaţi cu alţi ioni metalici sînt date în Anexa V.

Motivele pentru care este folosit EDTA sînt:

1. EDTA formează, cu ionii metalici, complecşi stabili, solubili într-un raport stoechiometric de 1 : 1.

2. Datorită diferenţelor dintre constantele de stabilitate şi prin controlul *p*H-ului din soluţie, se poate obţine un anumit grad de selectivitate. În funcţie de constantele lor de stabilitate ionii metalici pot fi împărţiţi în trei grupe (prezentate în tabelul 15.5). În general, grupa I-a este titrată în condiţii bazice (*p*H =8—11), grupa a II-a în condiţii acide pînă la uşor bazice (*p*H =4—7) şi grupa a III-a în condiţii acide (*p*H =1—4) (*p*H-ul real al titrării depinde de ionul metalic). Grupa a III-a poate fi titrată în prezenţa ionilor metalici din grupa a II-a sau I-a, la un *p*H scăzut. În domeniul său, grupa a II-a poate fi titrată în prezenţa metalelor din grupa a I-a, dar nu şi a celor din grupa a III-a.

Totuşi, o titrare în domeniul de *p*H de la 4 la 7 va reprezenta un total al metalelor din grupele a II-a şi a III-a. Toate cele trei grupe pot fi titrare la un pH mai ridicat de 8—11. Controlul *p*H-ului are drept re-

Tabelul 15.5. **Clasificarea ionilor metalici în titrările cu EDTA în funcţie de logaritmii constantelor de stabilitate**[a]

		Grupa I			
Mg^{2+}	8,69	Sr^{2+}	8,63		
Ca^{2+}	10,70	Ba^{2+}	7,76		
		Grupa a II-a			
Mn^{2+}	13,58	Cu^{2+}	18,79	TiO^{2+}	17,3
Fe^{2+}	14,33	Zn^{2+}	16,5	V^{2+}	12,70
Pămînturi rare	15,3—19,8	Cd^{2+}	16,59	VO^{2+}	18,77
Co^{2+}	16,21	Al^{3+}	16,13		
Ni^{2+}	18,56	Pb^{2+}	18,3		
		Grupa a III-a			
Hg^{2+}	21,8	Fe^{3+}	25,1	Sn^{2+}	22
Bi^{3+}	~23	Ga^{3+}	20,27	Ti^{3+}	17,7
Co^{3+}	~36	In^{3+}	24,95	Tn^{4+}	23,2
Cr^{2+}	~23	Sc^{3+}	23,1	V^{3+}	25,9

a) Vezi anexa V

zultat faptul că metalele din grupa I-a nu pot fi titrate în prezența celor din grupa a II-a sau a III-a. Se consideră că ionii metalici rămîn în soluție la pH-ul menționat.

În practică, dacă nu se iau măsuri experimentale, care să împiedice hidroliza, la un anumit pH, majoritatea ionilor metalici vor hidroliza.

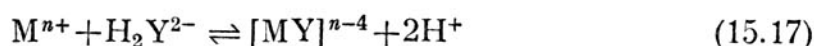
3. Sarea disodică a EDTA, sub formă de dihidrat, se poate folosi ca standard primar. Se utilizează sarea disodică deoarece sarea monosodică a EDTA sau acidul liber sînt insolubile în apă. O soluție de sare disodică, $Na_3H_2Y \cdot 2H_2O$ va avea un pH de circa 4—5. Pentru păstrarea soluției de Na_2H_2Y sînt recomandate recipientele din plastic, deoarece soluția se poate contamina cu ionii metalici din sticlă.

4. Toți complecșii metal-EDTA sînt solubili și majoritatea se formează foarte rapid.

5. Punctul de echivalență poate fi detectat ușor, prin metode chimice sau instrumentale.

6. Titrarea poate fi folosită în domeniul de concentrație de la semimicro la micro.

Dacă se utilizează Na_2H_2Y, reacția cu ionul metalic și constanta de formare a complexului sînt date de:



$$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons [MY]^{n-4} + 2H^+ \quad (15.17)$$

$$K_s = \frac{[H^+]^2[MY]^{n-4}}{[M^{n+}][H_2Y^{2-}]} \quad (15.18)$$

Reacția (și titrarea) este foarte sensibilă la pH, astfel că, toate procedeele în care se utilizează ca titrant EDTA trebuie să conțină și o soluție tampon care să aibă o capacitate suficientă de a face față ionilor de hidrogen produși în timpul titrării. Titrarea va fi influențată de hidroliza ionilor metalici și de coordinarea ionului metalic cu alți liganzi în soluție (aceste efecte sînt discutate în detaliu în capitolul 16). Luînd în considerație aceste efecte, în fig. 15.2 se indică pH-ul minim, care poate fi utilizat pentru o titrare efectivă a ionilor metalici cu EDTA.

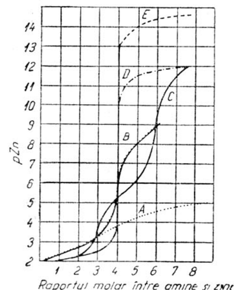


Fig. 15-1. Curbe de titrare pentru titrarea zincului cu poliamine: Titrant: (*A*) amoniac; (*B*) etilendiamină; (*C*) dietilentriamină; (*D*) trietilentetraamină; (*E*) triaminotrietilamină.

Poliaminele. Poliaminele reprezintă o clasă de agenți de chelatizare derivați prin înlocuirea atomilor de hidrogen din NH_3 și RNH_2 cu $-CH_2CH_2NH_2$. În acest mod, este posibilă atît obținerea poliaminelor terțiare substituite, cît și a poliaminelor cu lanțuri directe. Ca exemplu se dau β, β′, β″-triaminoetilamina, $N(CH_2CH_2 \cdot NH_2)_3$ și respectiv trietilentetramina, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$.

Cea mai simplă substanță din acest grup este chiar amina. Prin construirea moleculei așa cum s-a arătat, efectul chelatizant devine un factor determinant în folosirea ca titrant a acestor reactivi. Acest fapt este ilustrat în fig. 15.1 în care sînt arătate curbele de titrare ale unui ion cu cîteva amine diferite. În tabelul 15.6 sînt prezentate constantele de stabilitate pentru

Tabelul 15.6. **Logaritmii constantelor de stabilitate pentru unii complecşi poliamină-metal**[a)]

Agentul de complexare	Structura	Nichel						Zinc				Cupru			
1. Amoniac	NH_3	2,8	2,2	1,7	1,2	0,7	−0,01	2,3	2,3	2,4	2,1	4,1	3,5	2,9	2,1
2. Etilendiamină	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	7,7		6,5		5,1		5,9		5,2		10,7		9,3	
3. 1, 3-Diamino-propan	$H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$	6,4		4,3		1,2						9,8			
4. Dietilentriamină	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	10,7			8,3			8,9		5,5		16,0		5,3	
5. 1, 2, 3-Triamino-propan	$H_2NCH_2CHNH_2CH_2NH_2$	9,3			6,5			6,8		4,3		11,0		9,0	
6. Trietilen-tetramina (Trien)	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	14,0						12,1				20,4			
7. β, β′, β″-Tri-aminotrietil-amina	$N(CH_2CH_2NH_2)_3$	14,8						14,7				18,8			
8. Tetraetilen-pentamina (Tetren)	$H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$	19,3						16,2				22,4			

a) Condiţii experimentale: temperatură 20°C; concentraţie ionică de 0,1 *M*.

b) Constantele de aciditate sint: (1) $pK_a = 9{,}37$; (2) $pK_{a_1} = 7{,}30$; $pK_{a_2} = 10{,}11$; (3) $pK_{a_1} = 8{,}96$, $pK_{a_2} = 10{,}72$; (4) $pK_{a_1} = 4{,}42$, $pK_{a_2} = 9{,}21$, $pK_{a_3} = 10{,}02$; (5) $pK_{a_1} = 3{,}80$, $pK_{a_2} = 8{,}03$, $pK_{a_3} = 9{,}67$; (6) $pK_{a_1} = 3{,}32$, $pK_{a_2} = 6{,}67$, $pK_{a_3} = 9{,}20$, $pK_{a_4} = 9{,}92$; (7) $pK_{a_1} = 8{,}64$, $pK_{a_2} = 9{,}67$, $pK_{a_3} = 10{,}37$; (8) $pK_{a_1} = 2{,}6$, $pK_{a_2} = 4{,}1$, $pK_{a_3} = 8{,}2$, $pK_{a_4} = 9{,}2$, $pK_{a_5} = 10{,}0$.

acești compuși, precum și pentru compușii realizați cu Ni(II) și Cu(II). După cum se observă în fig. 15.1, amoniacul nu se poate folosi ca titrant deoarece nu prezintă un punct de echivalență identificabil. Etilendiamina și dietilentriamina formează complecși în raportul zinc : ligand de 1 : 2. Deși efectul de chelatizare este parțial prezent, niciunul dintre acești reactivi nu este un titrant adecvat datorită complicațiilor date de coordinarea în două trepte. Efectul de chelatizare este prezentat în totalitate de trietilentetramină, și de triaminotrietilamină, precum și de tetraetilpentamină (care nu este arătată în fig. 15.1). În cazul acestor titranți sînt stabilite și se detectează cu ușurință rapoarte stoechiometrice nete de 1 : 1 zinc : ligand.

La fel ca și EDTA, poliaminele sînt agenți de complexare excelenți, dar nu sînt titranți universali, deoarece formează complecși stabili numai cu acei ioni metalici, care coordinează, în mod normal, cu NH_3. Ca titrant, cele mai folosite poliamine sînt trietilentetramina (trien) și tetraetilenpantamina (tetren).

Constantele de stabilitate, pentru complecșii lor metalici, sînt date în Anexa V.

În general, trienul și tetrenul tehnic din comerț sînt livrați sub formă de lichid și sînt contaminați cu amine inferioare. Compușii sînt purificați prin recristalizare sub formă de sulfat din soluții de acid sulfuric. Dacă ionii de sulfat interferează, este posibilă precipitarea și recristalizarea sub formă de nitrat. Soluțiile acestor săruri prezintă o bună stabilitate și sînt folosite în mod curent ca, titranți.

Condițiile experimentale. Un titrant EDTA este utilizat în mod obișnuit la o concentrație de 0,1 . . . 0,05 *F*. Totuși pot fi efectuate titrări și în dome-

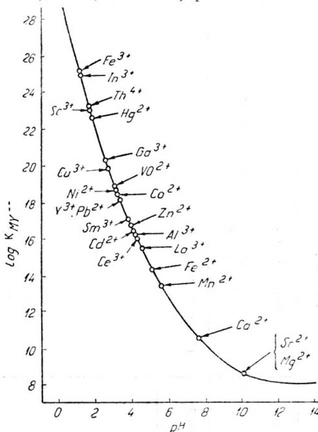


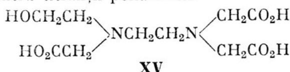
Fig. 15-2. *p*H-ul minim necesar pentru titrarea unor ioni metalici cu EDTA.

niile semimicro și micro, întrucît detectarea punctului final este foarte sensibilă (indicatori metalocromici).

Titrarea cu EDTA este foarte sensibilă la *p*H, succesul titrării necesitînd alegerea unui *p*H adecvat (vezi fig. 15.2). Deoarece în timpul reacției (vezi reacția (15.17)) sînt produși ioni de hidroniu, soluția tampon, utilizată pentru ajustarea *p*H-ului, trebuie să aibă o capacitate suficientă de tamponare.

În unele cazuri, viteza de reacție dintre ionul metalic și titrantul complexometric este prea mică. Pentru înlăturarea acestui neajuns se poate folosi fie o titrare directă la o temperatură mai ridicată, fie o tehnică de titrare inversă.

Pentru standardizarea ca titranți a acizilor poliaminocarboxilici se folosesc ca standarde primare unele substanțe cum sînt: $CaCO_3$, metale pure ca Zn, Cd, și Cu, precum și sarea de cadmiu a acidului 2-hidroxietil-etilendiaminotriacetic (**XV**). În afară de $CaCO_3$, celelalte substanțe pot fi utilizate ca standarde și pentru titranții poliaminici



XV

15.8. DETECTAREA PUNCTULUI FINAL

Tehnicile de detectare a punctului de echivalență pentru titrările complexonometrice, implică un răspuns vizual sau instrumental. Cu ajutorul indicatorilor vizuali, punctul final este detectat printr-o schimbare de *p*H, de culoare, de fluorescență sau de fază. Detectarea cu ajutorul metodelor instrumentale se bazează pe măsurarea modificării unei proprietăți electrochimice (potențial, intensitate de curent sau rezistență), unei proprietăți optice (absorbție sau fluorescență) sau a unei proprietăți termice (căldura de reacție).

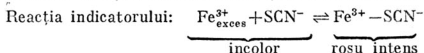
Detectarea vizuală a punctului final. Metoda cea mai practică pentru detectarea vizuală a punctului final este cu ajutorul indicatorilor metalocromici. Un indicator metalocromic este un compus capabil de a acționa ca agent de complexare față de un ion metalic. În condiții adecvate, complexul metal-indicator, care se formează, are o culoare intensă diferențiată în mod net față de cea a indicatorului necomplexat. În general, nu se observă erori de titrare, deoarece indicatorul se adaugă în cantități ce nu depășesc nivelul de urme. Complexul metal-indicator trebuie să aibă o constantă de stabilitate optimă. Dacă aceasta este prea mare, proba va fi supratitrată, iar dacă este prea mică proba va fi subtitrată. Tratarea precisă a efectului stabilității complexului metal-indicator se face luînd în considerare toate echilibrele prezente.

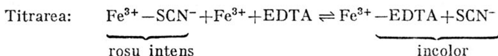
În prezent, pentru fiecare ion metalic pot fi folosiți cîțiva indicatori diferiți. Alegerea indicatorilor se face adeseori pe baza ușurinței cu care se observă schimbarea de culoare.

Majoritatea indicatorilor vizuali metalocromici, pe lîngă faptul că sînt agenți de complexare sînt și indicatori acido-bazici. În acest mod ei sînt capabili să sufere o schimbare de culoare în funcție de o schimbare corespunzătoare a *p*H-ului soluției. Indicatorii care nu funcționează ca indicatori acido-bazici, vor fi supuși, totuși, unei coordinări cu ionii metalici.

Un exemplu tipic din această categorie este ionul de tiocianat.

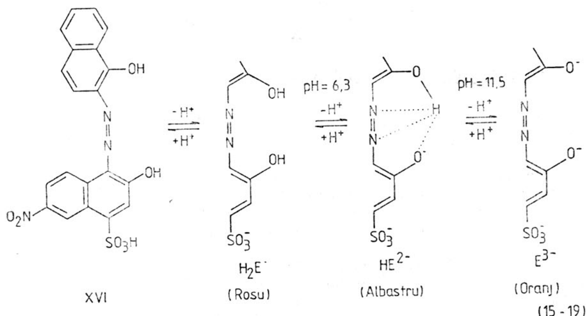
Fierul (III) formează, cu ionul de tiocianat, un complex roşu. Pe măsură ce se adaugă ca titrant EDTA, la un $pH=3$, Fe(III) este scos din complexul Fe(III)-SCN şi întrucît SCN^- şi complexul Fe(III)-EDTA sînt incolori, la trecerea punctului stoechiometric, soluţia îşi schimbă culoarea, roşie, devenind incoloră. Reacţiile care definesc acţiunea acestui indicator sînt:





Pentru titrarea necesară determinării durităţii apei (Ca-Mg), se foloseşte eriocromul negru T **(XVI)** (unul din primii indicatori cercetaţi). Indicatorul are trei poziţii acide, din care două sînt implicate în schimbările de culoare.

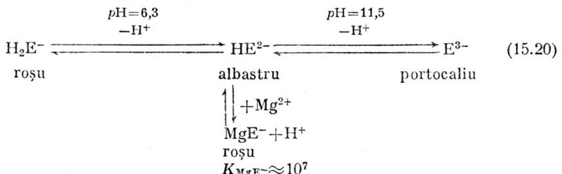
Pentru acest indicator tranziţiile culorii sînt:



K_{a_1} =acid tare; $K_{a_2}=5,00\times10^{-7}$; $K_{a_3}=2,82\times10^{-12}$

Această serie de etape de echilibru atestă faptul că la, un pH mai mic de 6,3, o soluţie de eriocrom negru T va avea o culoare roşie, la un pH cuprins între 6,3 şi 11,5 va fi albăstruie şi la un pH mai mare de 11,5 va avea o culoare portocalie.

În prezenţa Mg(II) se poate scrie:



La un $pH = 10$, Mg(II) formează cu indicatorul un complex. Pe măsură ce scade pH-ul soluției, culoarea complexului începe să ia culoarea pe care o are indicatorul la un pH scăzut. În mod similar, la un pH mai ridicat este dificil să se facă diferența între indicatorul liber și complexul metal-indicator. În consecință, pH-ul optim pentru titrarea Mg(II) se află în domeniul de la 9 la 11. La valori de pH mai mari, hidroliza Mg(II) devine un factor determinant. Ca soluție tampon se folosește o soluție de NH_3-NH_4Cl ($pH = 9,5-10$). Cînd se atinge punctul de echivalență, culoarea se schimbă de la roșu-rubiniu la albastru-azuriu pe măsură ce ultimele urme de Mg(II) sînt scoase din complexul Mg-E- de către EDTA.

Trebuie să se sublinieze că în complexul metal-indicator, metalul acționează ca și ionul de hidrogen, ținîndu-se cont de culoarea indicatorului. Această proprietate este în general caracteristică tuturor indicatorilor metalocromici care posedă proprietăți acido-bazice. Din acest motiv, indicatorul este folosit la un pH mai mare decît pH-ul de tranziție a culorii. Deci, în timpul titrării culoarea se schimbă de la o culoare apropiată de cea a indicatorului aflat la un pH mai mic decît pH-ul de tranziție la o culoare corespunzătoare indicatorului aflat la un pH mai mare decît pH-ul de tranziție.

Pentru ca indicatorul să acționeze în mod corespunzător, este necesar un control foarte atent al condițiilor experimentale. De exemplu, dacă pH-ul coboară sub 10, complexul $Mg\text{-}E^-$ devine mai puțin stabil și se va forma numai în prezența unui exces mare de Mg(II). Atunci cînd constanta este prea mare, punctul final apare prea tîrziu, iar dacă complexul nu este destul de stabil se găsește un punct final prematur. În general complexul metal-indicator trebuie să aibă o stabilitate mai mică de $10^1...10^2$ ori decît complexul metal-titrant chelatometric.

Eriocromul negru T nu este un indicator adecvat pentru titrarea Ca(II) cu EDTA, deoarece complexul format între indicator și Ca(II) nu este foarte stabil. Din această cauză, în soluția de Ca(II) se introduce o mică cantitate de Mg(II), prin adăugarea unei cantități de soluție diluată de Mg(II) sau preparînd titrantul EDTA cu o mică cantitate de Mg(II) dizolvată în el.

Titrantul EDTA, care conține mici cantități de Mg(II), nu trebuie însă folosit și la titrarea altor ioni metalici.

Atunci cînd această titrare se aplică pentru determinarea durității apei (Mg plus Ca) este necesar ca interferențele, care se găsesc în mod obișnuit în probele de apă, să fie mascate sau înlăturate. Prin adăugare de cianură de sodiu se previn interferențele de Cu(II), Fe(III) și altele mai puțin importante, deoarece se formează complecși metal-cianură.

Eriocromul negru T poate fi utilizat și pentru titrarea altor ioni metalici. Aplicațiile sale sînt prezentate pe scurt în tabelul 15.7.

Ca indicatori se pot folosi și alți coloranți azoici care posedă atît legături de chelatizare, cît și proprietăți acido-bazice. În acest capitol nu vor fi trecuți în revistă toți indicatorii. În loc de a face acest lucru, se vor ilustra indicatorii tipici pentru metalele din grupa I-a, a II-a și a III-a, conform schemei de titrare cu EDTA, subliniindu-se în mod deosebit tipurile de structuri care sînt folosite în mod special ca indicatori.

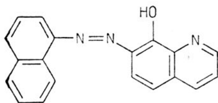
În general, sinteza noilor indicatori metalocromici se face prin modificarea unor agenți de chelatizare cunoscuți sau prin introducerea unei grupări chelatice într-o moleculă colorată. În mod uzual, pentru a se mări solubilitatea în apă se introduc unul sau două grupuri acide sulfonice. De asemenea

Tabelul 15.7. **Aplicaţiile negrului de eriocrom T, folosit ca indicator în titrări EDTA**

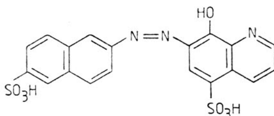
Metalul	Condiţii
Titrare directă	
Mg, Zn, Cd, Pb, Mn	pH=10
Ca	pH=10, prezenţă de urme de Mg
In pămînturi rare	pH=8—9, tartrat
Sc	pH=7—8, malat
Titrare indirectă	
Ag, Al, Fe^{3+}, Co, Ni, Cu, lantanide, platinide, Hg^{2+}, Ga	De obicei, pH=10 utilizînd Mg pentru titrare inversă

se pot introduce şi grupări funcţionale care influenţează culoarea şi proprietăţile acido-bazice ale compusului.

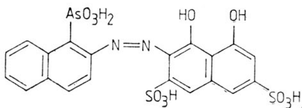
O grupare funcţională, pe care se bazează mulţi indicatori este grupa azo. Mai jos sînt arătaţi trei indicatori tipici: naftil azocina (**XVII**), NAS (**XVIII**) şi arsenazo I (**XIX**).



XVII



XVIII



XIX

Indicatorii **XVII** şi **XVIII** sînt similari deoarece că conţin aceeaşi legătură coordinativă ca cea din 8-hidroxichinolină. Aceşti indicatori sînt utilizaţi cel mai mult la titrarea metalelor din grupa a II-a cu EDTA. Pentru ambii indicatori culoarea se schimbă de la galben pal (M-indicator) la roz-roşu (M-EDTA), intensitatea culorii depinzînd foarte mult de concentraţia indicatorului. Naftil azoxina se foloseşte în domeniul de pH=3—7, iar NAS la un pH=3—9. Coordinarea are loc între grupul hidroxilic şi azot, cu o coordinare potenţială prin intermediul azotului din gruparea azo. În general, NAS este un indicator mai bun, datorită faptului că prezintă o schimbare de culoare mai netă şi poate fi folosit într-un domeniu de pH mai larg.

Arsenazo I este utilizat pentru metalele din grupa a II-a şi a III-a şi în special, pentru pămînturile rare şi pentru Th. În cazul titrării pămînturilor rare, se produce o schimbare de culoare, de la roşu-violet la galben ca piersica, iar în cazul titrării Th, de la violet închis la galben ca piersica.

Tabelul 15.8. **Aplicațiile indicatorilor NAS și Arsenazo I, folosiți în titrare EDTA**

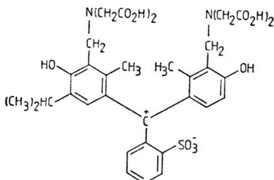
NAS		
Ionul titrat	Ionul adăugat	Condiții de mascare
Cd^{2+}	Al^{3+}	1 g NaF, *p*H 6,5
Cu^{2+}	Al^{3+}	25 ml NaF, *p*H 5–6
Pb^{2+}	Al^{3+}	50 ml NaF, *p*H 6
VO^{2+}	Al^{3+}	25 ml NaF, (TI) Zn, *p*H 6
Y^{3+}	Al^{3+}	10 ml 2, 4-pentandionă, *p*H 6,5
Yb^{3+}	Al^{3+}	10 ml 2, 4-pentandionă, *p*H 8
Co^{2+}	Cr^{3+}	Acetat de sodiu, *p*H 5,5–6,5
Cu^{2+}	Cr^{3+}	Acetat de sodiu, *p*H 6,8
Ni^{2+}	Cr^{3+}	Acetat de sodiu, *p*H 6,5
Cd^{2+}	Fe^{3+}	10 ml citrat, 50% acetonă, *p*H 8,5
Cu^{2+}	Fe^{3+}	25 ml citrat, 50% acetonă, *p*H 8,5
Mn^{2+}	Fe^{3+}	10 ml citrat, 50% acetonă, *p*H 8,5
Pb^{2+}	Fe^{3+}	10 ml citrat, 50% acetonă, *p*H 8,5
Al^{3+}	Mg^{2+}	(TI)[c] Cu, *p*H 3–5
Cu^{2+}	MoO_4^{2-}	10 ml citrat, *p*H 9
Cu^{2+}	Sn^{4+}	2 g NaCl, 25 ml NaF, *p*H 4
Ni^{2+}	Sn^{4+}	2 g NaCl, 25 ml NaF, *p*H 6
Zn^{2+}	Sn^{4+}	2 g NaCl, 25 ml NaF, *p*H 6
Ni^{2+}	Th^{4+}	10 ml citrat, *p*H 8
Zn^{2+}	Th^{4+}	10 ml citrat, *p*H 6,5
Cu^{2+}	WO_4^{2-}	10 ml tartrat, *p*H 5–6
Ti^{4+}	WO_4^{2-}	(TI) Cu, H_2O_2, tartrat, *p*H 4,5
Cd^{2+}	Zr^{4+}	10 ml citrat, pH 6,5
Cu^{2+}	Zr^{4+}	(TI) Zn, 10 ml citrat, pH 9
Co^{2+}	Zr^{4+}	10 ml citrat, pH 6,5

Arsenozo I[a]		
Ionul titrat	Ionul adăugat[b]	Agent de mascare
Ca^{2+}	(*p*H=10)	
Mg^{2+}	(*p*H=10)	
Dy^{2+}	Ca^{2+}, Mg^{2+}	
Sm^{3+}	Ca^{2+}(4 : 3)	
Y^{3+}	Ca^{2+}	
Er^{3+}	Cu^{3+}	Cianură
Y^{3+}	Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	Cianură
Y^{3+}	Hg^{2+} (1 : 3)	Iodură
Nd^{2+}	Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pd^{2+}, Hg^{2+}	Ditiocarbamat
Y^{3+}	Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ph^{2+}, UO_2^{2+}	Ditiocarbamat
Y^{3+}	Zn^{2+} (2 : 3)	Ditiocarbamat
Dy^{3+}	Al^{3+}	Sulfosalicilat
Er^{3+}	Al^{3+} (2 : 5)	Sulfosalicilat
La^{3+}	Al^{3+}	Sulfosalicilat
Pr^{3+}	Al^{3+}	Sulfosalicilat
Sm^{3+}	Al^{3+} (2 : 1)	Sulfosalicilat
Y^{3+}	Al^{3+} (2 : 1)	Sulfosalicilat
Y^{3+}	Cu (1 : 3)	Tiouree

[a] *p*H=5,5–6,5, dacă nu se indică altă valoare.
[b] raportul dintre ionul adăugat și landanide este de 1 : 1 dacă nu se specifică altfel.
[c] TI=titrare inversă.

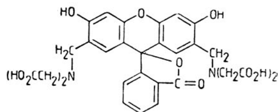
Poziţiile de coordinare ale indicatorului nu au fost stabilite. În tabelul 15.8 sînt date aplicaţiile indicatorilor NAS şi arsenazo I.

Modificarea indicatorilor acido-bazici existenţi, prin introducerea unei grupări chelatice, este ilustrată prin următoarele două exemple:



Albastru de metiltimol

XX



Calceină

XXI

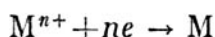
Albastrul de metiltimol (**XX**) este preparat din indicatorul acido-bazic albastru de timol şi este utilizat, mai ales, pentru ionii metalici din grupa a III-a (se poate utiliza şi pentru grupa a II-a), la valori de *p*H mai mici de 7.2.

În cazul titrării cu EDTA, acest indicator complexonometric îşi schimbă culoarea, de la albastru (M-indicator) la galben ca lămîia. Este folosit în special pentru Bi^{3+}, Th^{4+} şi Zn^{4+} într-un domeniu de *p*H cuprins între 2—3. La un *p*H mai mare, în domeniul de la 4 la 6 este utilizat pentru Sc^{3+}, pămînturi rare şi alte metale bivalente din grupa a II-a.

Calceina (**XXI**), preparată din indicatorul acido-bazic fluoresceină, păstrează proprietăţile de fluorescenţă ale fluoresceinei. În cazul titrării cu EDTA, utilizînd acest indicator, punctul final este detectat printr-o schimbare a fluorescenţei. La valori de *p*H acide indicatorul este utilizat pentru detectare prin metoda titrării inverse. Într-o soluţie de ion metalic se adaugă EDTA în exces, cantitatea de EDTA rămasă fiind titrată cu o soluţie standard de $Cu(NO_3)_2$. Punctul final este marcat prin atenuarea fluorescenţei datorită probabil coordinărilor grupurilor hidroxi-fenolic, nitro şi acetat cu Cu(II). La valori de *p*H mai ridicate ($pH=12$) indicatorul liber nu va mai fi fluorescent, în schimb vor fi complecşii săi: Ca-Ind, Ba-Ind şi Sr—Ind. Aceşti ioni metalici pot fi titraţi cu EDTA, punctul final fiind marcat de dispariţia fluorescenţei. Această titrare este folosită în special pentru determinarea calciului.

Metode potenţiometrice. În cazul titrării metalelor cu un acid poliaminocarboxilic sau cu o poliamină, punctul de echivalenţă poate fi detectat prin metode potenţiometrice. Deoarece, în timpul titrării, nu se produce nici o schimbare în starea de oxidare, în sistem trebuie să se introducă un cuplu redox şi un electrod indicator sau un electrod ion-selectiv adecvat.

În unele cazuri. este posibil să se titreze ionul metalic cu un titrant de complexare utilizînd un electrod indicator construit din acelaşi metal. Potenţialul la electrodul indicator va fi determinat prin semireacţia;



$$M^{n+} + ne \rightarrow M$$

şi

$$E = E^{\circ}_{M^{n+},\,M} - \frac{0{,}0592}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

Deoarece, în timpul titrării, concentrația ionului metalic se modifică, se schimbă și potențialul la electrodul indicator. În vecinătatea punctului de echivalență are loc o schimbare abruptă a pH ului care produce o schimbare de potențial similară. În mod obișnuit, pentru completarea celulei se folosește un electrod de calomel saturat.

Din punct de vedere teoretic, sistemul astfel prezentat va permite o excelentă detecție a punctului final. Totuși, în practică, sînt puține sisteme care îndeplinesc condițiile de reproductibilitate, de rapiditate a răspunsului și de reversibilitate necesare pentru o titrare potențiometrică simplă și directă.

Aceste probleme sînt rezolvate prin folosirea, ca electrod indicator a unui electrod de mercur sau a unui electrod selectiv de ioni. Cu ajutorul acestor tipuri de electrozi și prin ajustarea condițiilor experimentale este posibil să se urmărească, prin metode potențiometrice, orice titrare cu EDTA sau cu poliamine.

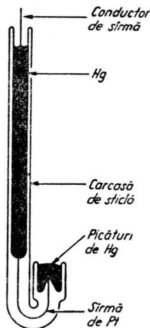
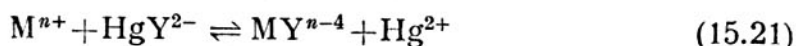


Fig. 15-3. Electrod de mercur.

Electrodul de mercur (fig. 15.3) constă dintr-o picătură de mercur aflată în contact cu soluția care conține ionul metalic și dintr-una sau două picături de soluție de Hg(II) chelat. Dacă chelatul este EDTA, potențialul semicelulei este determinat de cuplul Hg/HgY^{2-}. Acest cuplu este totuși influențat și de M^{2+} care este titrat, întrucît acesta formează de asemenea un complex de EDTA.

Așadar, înainte de adăugarea titrantului EDTA se stabilește un echilibru între HgY^{2-} adăugat și M^{n+}:



$$M^{n+} + HgY^{2-} \rightleftharpoons MY^{n-4} + Hg^{2+} \tag{15.21}$$

și constanta de echilibru este dată de relația:

$$K_{ech.} = \frac{K_{MY^{n-4}}}{K_{HgY^{2-}}} = \frac{[Hg^{2+}][MY^{n-4}]}{[M^{n+}][HgY^{2-}]} \tag{15.22}$$

Ecuația Nernst pentru semicelula Hg^{2+}/Hg este:

$$E = E^{\circ}_{Hg^{2+}, Hg} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{1}{[Hg^{2+}]} \tag{15.23}$$

Combinînd ecuațiile (15.22) și (15.23) se obține expresia potențialului la punctul inițial și în orice alt punct pe parcursul titrării:

$$E = E^{\circ}_{Hg^{2+}, Hg} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[MY^{n-4}]K_{HgY^{2-}}}{[M^{n+}][HgY^{2-}]K_{MY^{n-4}}} \tag{15.24}$$

Dacă ecuația (15.24) se aranjează sub forma:

$$E = E^{\circ}_{Hg^{2+}, Hg} - \frac{0{,}0592}{2} \log \frac{[MY^{n-4}]K_{HgY^{2-}}}{[HgY^{2-}]K_{MY^{n-4}}} + 0{,}0592 \log \frac{1}{M^{n+}} \tag{15.25}$$

se poate observa că la punctul de echivalență potențialul este determinat în primul rînd de concentrația ionului metalic titrat. Acest fapt este evident, deoarece primul termen logaritmic conține două constante, doar concentrațiile de HgY^{2-} și MY^{n-4} au o valoare aproape constantă. Așadar, la punctul de echivalență se schimbă brusc concentrația ionului metalic și potențialul electrodului.

Tabelul 15.9. **Ioni metalici pentru detectarea punctului final titrați cantitativ cu EDTA, utilizînd un electrod de mercur**

Metale titrate

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf					

În cazul titrărilor cu EDTA și cu poliamine, electrodul de mercur a fost folosit în combinație cu un electrod de referință. În general, schimbarea de potențial are o mărime de circa 250 mV și este foarte bruscă, fiind detectată cu exactitate. Cu cît complexul este mai stabil, cu atît este mai mare saltul de potențial pentru titrarea respectivă. În tabelul 15.9 sînt prezentate aplicațiile electrodului de mercur în titrările cu EDTA.

Răspunsul de potențial al electrodului de mercur este influențat de oxigenul dizolvat, în special în cazul titrărilor micro. Acest efect este mai important în soluții alcaline. Dacă înainte de titrare soluția este deaerată, prin trecerea unui curent de azot, se obțin curbe de potențial nete, cu saltul bine definit. De asemenea, în cazul acestui electrod vor interfera ionii halogen prin formarea halogenurilor mercuroase insolubile. Deși pot fi tolerate concentrații foarte scăzute de halogeni, este mai bine ca aceștia să nu fie prezenți.

Pentru urmărirea titrărilor complexonometrice pot fi utilizați și electrozii ion-selectivi. Întrucît acești electrozi prezintă un răspuns față de metalul liber din soluție, curba obținută este o reprezentare grafică a pM, în funcție de volumul de titrant complexonometric.

15.9. APLICAȚII

Pe lîngă determinarea durității apei, titrările cu EDTA sînt folosite pentru determinările clinice ale calciului și magneziului din urină și din ser. Pentru determinarea calciului se folosește, ca indicator, roșu de calciu iar pentru determinarea magneziului eriocrom negru T.

Pot fi citate numeroase alte exemple practice în care se utilizează titranții chelatometrici. De exemplu, într-un amestec de Mg, Cu și Zn fiecare metal poate fi titrat cu EDTA, la un $pH=10$ $(NH^+—NH_3)$, utilizînd eriocrom negru T, fără a fi necesară o separare anterioară.

Se ia mai întîi o porție de amestec de ioni metalici în soluție și se titrează conținutul total de ioni metalici. Într-o a doua probă se adaugă ioni de cianură, pentru a se masca Zn și Cu, prin formarea unor complecși cianurați. Se efectuează apoi o titrare cu EDTA care va corespunde conținutului de Mg din probă.

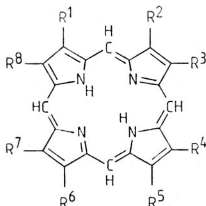
După ce este atins punctul de echivalență corespunzător se adaugă formaldehidă, care va distrage complexul Zn-cianură și va elibera ionul de zinc.

Titrarea, în continuare, cu EDTA corespunde conținutului de Zn. Conținutul de Cu se află prin diferență. Alte exemple de titrări cu EDTA, în care se folosește mascarea sînt prezentate în tabelul 15.8.

Titrările cu EDTA sînt folosite, mai ales, în cazul măsurării finale a conținutului de ioni metalici, după ce amestecurile lor au fost separate. De aceea titrările cu EDTA sînt, adeseori, combinate cu procedeele de separare prin schimb ionic sau prin extracție cu solvenți.

15.10. ÎNTREBĂRI

1. Să se definească următorii termeni: ion central, ligand, coordinare, polidentat, chelat, număr de coordinare și complex polinuclear.
2. Care este diferența dintre agenții de complexare și agenții de chelatizare?
3. Cum pot fi folosite, în practică, metodele de analiză în picătură?
4. Ce experiențe pot fi făcute pentru a demonstra că reacția (15.6) este o reacție adecvată pentru determinarea spectrofotometrică a Ca(II)?
5. Care sînt avantajele agenților de precipitare organici față de cei anorganici?
6. Pentru precipitarea Zn(II) dintr-o soluție de HCl se poate utiliza clorura de tetrafenilarsoniu. Să se scrie reacția pentru această precipitare.
7. Arătați care sînt pozițiile de coordinare pentru acidul picrolinic.
8. Să se scrie reacțiile care au loc între Al(III) și 8-hidroxichinolină.
9. Ce este efectul chelatic?
10. Care este diferența între un complex labil și unul inert?
11. Să se arate de ce AgCl este mai solubilă în soluție amoniacală decît în apă.
12. Să se explice de ce Fe(III) este redus mai ușor în prezența 1, 10 fenantrolinei, decît în absența sa.
13. Să se scrie o serie de reacții, care să ilustreze seria de complecși, ce se formează între Co(II) și NH_3.
14. Care este diferența dintre o constantă de disociere și o constantă de formare?
15. Să se explice de ce complecșii EDTA-metal sînt foarte stabili.
16. Să se explice de ce, în mod obișnuit, liganzii monodentați sînt slabi titranți de complexare.
17. Ce proprietăți trebuie să aibă un agent de complexare pentru a fi un titrant adecvat?
18. Să se explice modul în care acționează indicatorii metalocromici.
19. Să se enumere cîteva tipuri diferite de electrozi indicatori, care pot fi utilizați pentru urmărirea titrărilor cu EDTA prin metode potențiometrice.
20. Cuprul (II) va forma cu aminoacizii ($RHCNH_2\,CO_2H$) complecși în raportul de 1 : 1 și 1 : 2. Să se scrie formarea în trepte a acestor complecși și să se indice punctele de coordinare.
21. Molecula de porfirină feroasă, numită hemo și alte molecule înrudite îndeaproape au capacitatea de a cataliza multe reacții biologice (de exemplu transportul O_2 în sînge). Să se arate unde este localizat Fe^{2+} în sistemul porfirinei **(I)**.



I

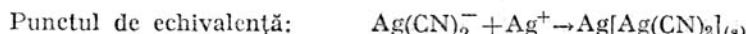
22. Sistemul Mg-porfirină, clorofila, este responsabil de transformarea energiei luminoase în energie chimică. Să se arate unde ar fi posibil să se localizeze Mg^{2+} în sistemul porfirinei **(I)**.

15.11. PROBLEME

1*. Probabil că cea mai veche analiză titrimetrică, bazată pe o reacţie de complexare, este „titrarea Liebig" pentru ionul de cianură:



Titrarea: $Ag^{+}+2CN^{-}\rightarrow Ag(CN_2)^{-}$



Punctul de echivalenţă: $Ag(CN)_2^{-}+Ag^{+}\rightarrow Ag[Ag(CN)_2]_{(s)}$

Să se calculeze procentul de CN din probă, dacă pentru titrarea unei probe de 0,654 g conţinînd ionii de cianură au fost necesari 24,10 ml de soluţie de $AgNO_3$ 0,05015 *F*.

2*. Să se calculeze cantitatea de $Na_2H_2Y_2\cdot 2H_2O$, exprimată în g, necesară pentru prepararea a 1 500 ml soluţie de EDTA 0,0250 *F*.

3*. O probă de 0,1184 g de $MgCO_3$ pur a fost dizolvată, s-a ajustat *p*H-ul şi a fost titrată cu EDTA pînă la punctul de echivalenţă marcat de negrul de eriocrom T cu 17,61 ml de soluţie de EDTA. Să se calculeze formularitatea soluţiei de EDTA.

4. O probă de 6,5115 g de unguent ZnO-$ZnSO_4$ a fost dizolvată şi diluată la 250 ml. S-a luat o porţie de 50 ml, s-a ajustat *p*H-ul şi s-a titrat cu 15,44 ml de EDTA 0,04918 F. Să se calculeze procentul de Zn din unguent.

5*. Tabletele antiacide conţin în mod obişnuit o combinaţie de $CaCO_3$, $MgCO_3$, MgO şi lianţi. S-au luat 10 tablete care cîntăresc în total 6,6144 g, s-au dizolvat şi s-au diluat la 500 ml. S-a luat o probă de 25,00 ml, s-a ajustat *p*H-ul şi s-a titrat cu 25,41 ml de EDTA 0,1041 *F*, folosind ca indicator negrul de eriocrom T. Să se calculeze procentul de Mg din probă şi conţinutul de Mg, în mg per tabletă.

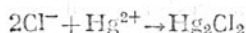
6. Să se calculeze procentul de $Zn(NO_3)_2$ dintr-o probă de 0,6511 g care necesită 21,42 ml de titrant EDTA 0,0756 *F*.

7*. Calciul din ser poate fi determinat printr-o microtitrare cu EDTA. Se iau 100 l de ser, se adaugă două picături de KOH 2 *F*, se adaugă indicator roşu de calciu şi amestecul este titrat cu EDTA 0,001015 *F* utilizînd o microbiuretă. Să se calculeze conţinutul de Ca, în mg per 100 ml de ser, dacă au fost necesari 0,246 ml de titrant.

(Pentru adulţii normali, conţinutul de Ca din ser este de 9···11 mg/100 ml).

8*. Pentru determinarea calciului din urină se poate folosi aceeaşi metodă ca cea din problema nr. 7. Urina conţine şi Mg care poate fi mascat prin adăugarea a 0,1 ml de soluţie de citrat 0,05 *M*. Un adult sănătos elimină în 24 de ore 100···300 mg de Ca, deoarece calciul din urină depinde în mare măsură de regimul alimentar şi de variaţiile patologice. S-a luat o probă colectată în 24 de ore şi se diluează la exact 1 000 ml. S-a luat o probă de 10 ml, s-a ajustat *p*H-ul şi s-a microtitrat cu 5, 12 ml de EDTA 0,01100 *F*. Să se calculeze cantitatea de Ca, în mg, eliminată în 24 de ore.

9. Un procedeu uzual pentru determinarea clorului din ser sau din urină constă în titrarea probei cu $Hg(NO_3)_2$, cu o microbiuretă, folosind ca indicator difenilcarbazonul. Titrarea are loc conform reacţiei:



$$2Cl^{-}+Hg^{2+}\rightarrow Hg_2Cl_2$$

Dacă s-au luat 0,200 ml de ser, s-au adăugat 2 ml H_2O, o picătură de HNO_3 1 *F*, trei picături de indicator şi s-au titrat cu 0,995 ml de $Hg(NO_3)_2$ 0,01061 *F*, să se calculeze Cl^{-}, în mg per 100 ml de ser.

10. Sulfatul poate fi determinat printr-un procedeu de titrare indirectă cu EDTA. O probă de 0,5512 g de sulfat solubil a fost dizolvată, acidulată cu HNO_3, şi s-a adăugat un exces de soluţie de $Pb(NO_3)_2$. Precipitatul de $PbSO_4$ a fost îndepărtat prin filtrare, spălat şi apoi dizolvat într-o soluţie de NH_3, prin adăugarea a 50 ml de soluţie de EDTA 0,1051 *F*. După o perioadă de timp adecvată excesul de EDTA a fost titrat (*p*H=10) cu 8,41 ml de soluţie de $Zn(NO_3)_2$ 0,1181 *F* utilizînd ca indicator eriocromul negru T. Să se calculeze procentul de SO_4 din probă.

11. O probă de 2,318 g de aliaj Bi-Pb-Cd-Sn a fost dizolvată în HNO_3 fierbinte. După o evaporare parţială s-a format un precipitat din oxid de staniu hidratat. Acesta a fost filtrat şi calcinat pînă la SnO_2 după care s-a cîntărit găsindu-se 0,3661 g. Filtratul şi apa de spălare s-au diluat pînă la un volum de 500 ml. S-a luat o probă de 50 ml, s-a ajustat *p*H-ul la valoarea 2 şi s-a titrat cu 11,20 ml de EDTA 0,0500, folosind ca indicator xilenol oranj (titrarea Bi). S-a adăugat o mică cantitate de hexamină şi s-a continuat titrarea cu EDTA pînă la alt punct final (Pb+Cd), aceasta necesitînd încă 10,81 ml de EDTA. În soluţie s-a adăugat *o*-fenantrolină care a eliberat Cd din complexul format cu EDTA. Cantitatea de EDTA eliberată necesită 6,15 ml soluţie de $Pb(NO_3)_2$ 0,04634 *F* pînă se ajunge la o nouă schimbare de culoare (Cd). Să se calculeze conţinutul de Sn, Bi, Pb şi Cd din aliaj, în procente.

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrşitul cărţii.

16. INTRODUCERE ÎN SISTEMELE DE ECHILIBRU MULTIPLE

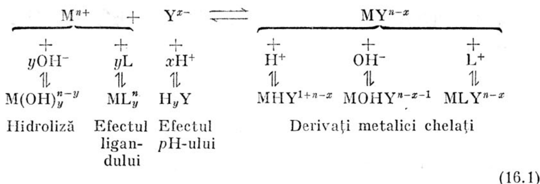
Conceptul de echilibru și măsurarea constantelor de echilibru sînt folosite în toate domeniile chimiei, precum și în domeniile științifice înrudite. De exemplu, procesele biologice care au loc la animale și plante pot implica etape de echilibru, incluzînd adeseori un anumit pH, precum și sisteme tampon asociate. Echilibrele de la interfață, ca în cazul celor de la pereții celulelor și a altor membrane, sînt extrem de importante. În mod frecvent, modificările nedorite, care apar în cursul proceselor biologice se datorează unei alterări a procesului de echilibru. Metabolizarea medicamentelor implică de asemenea etape de echilibru.

În mod frecvent, acest gen de sisteme cuprind etape de echilibru multiple și complicate. Acest capitol prezintă o introducere în modul în care sînt scrise și evaluate sistemele de echilibru complicate, tratîndu-se în detaliu titrarea metal-EDTA. Acest sistem particular include ionizarea unui acid slab poliprotic $H_4Y(K_a)$, hidroliza unui ion metalic (K_{ps}) și formarea unui complex (K_s). În consecință, formulele rezultate în acest capitol pot fi aplicate pentru înțelegerea mai exactă a neutralizării, precipitării și formării complecșilor, toate acestea fiind părți ale sistemelor de echilibru multiple.

16.1. EFECTUL VARIAȚIEI CONDIȚIILOR EXPERIMENTALE ÎN TITRĂRILE CU EDTA

Pentru a se realiza o titrare chelatometrică corespunzătoare trebuie să se aibă în vedere o valoare de pH adecvată, tipul soluției tampon și concentrația. Alegerea acestora va depinde de ionul metalic și de titrantul de complexare. Așa cum s-a subliniat anterior, constantele de stabilitate citate sînt stabilite pentru acele condiții în care titrantul se află în cea mai puternică formă de coordinare. Condițiile experimentale, utilizate în laborator, pentru titrare, nu sînt aceleași cu condițiile utilizate la determinarea constantelor de stabilitate. Din această cauză, dacă se ia în considerare numai constanta de stabilitate, fără a ține seama de condițiile experimentale ale titrării, se pot trage concluzii greșite despre titrarea în cauză. De aceea, calculele care conduc la trasarea curbei de titrare anticipate trebuie să ia în considerare și condițiile experimentale.

În titrare sînt prezente cîteva echilibre competitive, care pot fi prezentate pe scurt astfel:



(16.1)

unde M^{n+} este ionul metalic, iar Y^{x-} este titrantul. Importanța fiecărui efect variază în funcție de condițiile experimentale. În general, formarea derivaților chelați metalici este un efect minor și nu va fi studiată în detaliu.

Efectul *p*H-ului. Din expresia (16.1) se poate vedea că ionul de hidrogen acționează la fel ca și un ion metalic, prin faptul că el intră în competiție cu ionul metalic, pentru titrantul EDTA. Din acest motiv, ionii metalici care formează complecși slabi cu EDTA (metalele din grupa I-a, tabelul 15.5) trebuie să fie titrați în soluții alcaline, în timp ce, ionii care formează complecși mai stabili pot fi titrați în soluții acide.

Dacă se notează cu $[Y]'$ concentrația totală de EDTA necomplexat, aflat sub toate formele sale, se poate scrie următoarea relație:

$$[Y]' = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \quad (16.2)$$

Dacă expresiile constantelor de echilibru din relațiile de la (15.13) la (15.16) sînt rearanjate în termeni de $[H_4Y]$, $[H_3Y^-]$, $[H_2Y^{2-}]$, $[HY^{3-}]$ și $[Y^{4-}]$ de exemplu: $[H_4Y] = [H^+][H_3Y^-]/K_1)$, înlocuind în relația (16.2) și eliminînd toate formele cu excepția lui $[Y^{4-}]$, rezultă următoarea expresie:

$$[Y]' = \frac{[H^+]^4[Y^{4-}]}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^3[Y^{4-}]}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{K_2K_4} + \frac{[H^+][Y^{4-}]}{K_4} + [Y^{4-}] \quad (16.3)$$

Împărțind ecuația (16.3) cu $[Y^{4-}]$ rezultă:

$$\frac{[Y]'}{[Y^{4-}]} = \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]}{K_4} + 1 \quad (16.4)$$

Prin definiție, se scrie un nou termen:

$$[Y'] \cdot \alpha_0 = [Y^{4-}] \quad (16.5)$$

unde α_0 reprezintă fracția din totalul speciilor de EDTA, care există sub forma de $[Y^{4-}]$. Astfel, pentru a calcula fracția de $[Y^{4-}]$ din soluție la orice *p*H, ecuația (16.4) se poate scrie sub forma:

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]}{K_4} + 1 \quad (16.6)$$

Utilizînd concentrații diferite de ioni de hidrogen și introducînd constantele de echilibru se poate calcula α_0 sau fracția de Y^{4-} din soluție, în funcție de *p*H. Acest lucru este prezentat în fig. 16.1.

Deoarece, pe măsură ce *p*H-ul scade, EDTA va exista și sub alte forme, trebuie să se cunoască concentrația lor în funcție de *p*H.

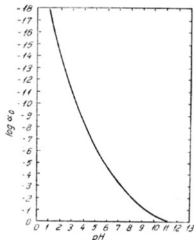


Fig. 16-1. Valorile lui α_0 în funcție de pH, pentru EDTA.

pH	α_0	pH	α_0
2,0	$3{,}7\times10^{-14}$	7,0	$4{,}8\times10^{-4}$
3,0	$2{,}5\times10^{-11}$	8,0	$5{,}4\times10^{-3}$
4,0	$3{,}6\times10^{-9}$	9,0	$5{,}2\times10^{-2}$
5,0	$3{,}5\times10^{-7}$	10,0	$3{,}5\times10^{-1}$
6,0	$2{,}2\times10^{-5}$	11,0	$8{,}5\times10^{-1}$
		12,0	$9{,}8\times10^{-1}$

Tabelul 16.1. **Ecuațiile fracțiilor α pentru EDTA**

α_0 (implică fracția de $[Y^{4-}]$) $= \dfrac{[Y^{4-}]}{[Y]'}$

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]}{K_4} + 1$$

α_1 (implică fracția de $[HY^{3-}]$) $= \dfrac{[HY^{3-}]}{[Y]'}$

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{[H^+]^3}{K_1K_2K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2K_3} + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{K_4}{[H^+]} + 1$$

α_2 (implică fracția de $[H_2Y^{2-}]$) $= \dfrac{[H_2Y^{2-}]}{[Y]'}$

$$\frac{1}{\alpha_2} = \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{K_3}{[H^+]} + \frac{K_3K_4}{[H^+]^2} + 1$$

α_3 (implică fracția de $[H_3Y^-]$) $= \dfrac{[H_3Y^-]}{[Y]'}$

$$\frac{1}{\alpha_3} = \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} + \frac{K_2K_3}{[H^+]^2} + \frac{K_2K_3K_4}{[H^+]^3} + 1$$

α_4 (implică fracția de $[H_4Y]$) $= \dfrac{[H_4Y]}{[Y]'}$

$$\frac{1}{\alpha_4} = \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3} + \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4} + 1$$

Într-un mod similar cu cel folosit pentru aflarea fracției α_0, se poate afla o ecuație din care să rezulte fracția fiecărei forme, în funcție de concentrația ionului de hidrogen și de constantele de echilibru. Aceste ecuații sînt date în tabelul 16.1. Trebuie să se sublinieze că simbolurile definesc numărul de ioni de hidrogen asociați.

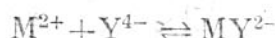
Suma totală a fracțiilor fiecărei forme sub care poate exista EDTA la un pH fix, va fi:

$$\alpha_0+\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3+\alpha_4=1 \tag{16.7}$$

În fig. 16.2 este dată reprezentarea grafică pentru α în funcție de pH. Din această figură iese în evidență faptul că, la un pH mai mare ca 10, forma principală de EDTA este $[Y^{4-}]$, la un pH între 6 și 10 forma principală este $[HY^{3-}]$, la un pH între 3 și 6 este $[H_2Y^{2-}]$, la un pH între 2 și 3 este $[H_3Y^-]$ și sub pH=2 este $[H_4Y]$.

Utilizarea fracțiilor α nu este limitată la EDTA și derivații săi. Se pot obține ecuații și diagrame pentru toți acizii și bazele poliprotice, care pot fi folosite în calculul pH-ului și compoziției soluțiilor lor și a soluțiilor sărurilor lor. În Anexa nr. IV sînt prezentate cîteva diagrame, inclusiv pentru H_3PO_4.

Constanta de formare pentru un complex metal-EDTA se bazează pe concentrația de Y^{4-} din soluție.



$$M^{2+}+Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{2-}$$

$$K_s=\frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y^{4-}]} \tag{16.8}$$

Deoarece $[Y^{4-}]=\alpha_0[Y]'$, ecuația (16.8) devine

$$K_s=\frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]\cdot\alpha_0[Y]'} \tag{16.9}$$

Rearanjînd ecuația (16.9), rezultă:

$$K_s\cdot\alpha_0=K_{Y'}=\frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][Y]^1} \tag{16.10}$$

unde $K_{Y'}$, este o constantă condițională care variază odată cu α_0 (și deci cu pH-ul), iar $[Y]'$ înlocuiește concentrația formulară a EDTA în amestec. Această

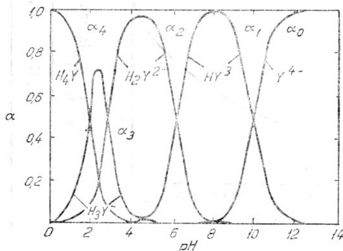


Fig. 16-2. Valorile α_4, α_3, α_2, α_1 și α_0 în funcție de pH, pentru EDTA.

ecuație permite calculul tendinței efective pentru ca reacția să aibă loc la orice valoare de pH aleasă, cu condiția ca efectul pH-ului să fie singura etapă competitivă.

În cele ce urmează se ia în considerare titrarea unui amestec de Ca^{2+}, Zn^{2+} și Fe^{3+} în raportul 1 : 1 : 1. Logaritmul constantelor de stabilitate pentru complecșii lor cu EDTA (tabelul 15.5) sînt 10,7; 16,5 și respectiv 25,1. Constanta condițională funcție de pH poate fi calculată utilizînd valorile pentru α_0 din fig. 16.1, logaritmul constantelor de stabilitate și ecuația (16.10). În fig. 16.3 este dată diagrama corespunzătoare. Trebuie să se sublinieze că în acest calcul s-a luat în considerare numai efectul pH-ului, în cazul altor rapoarte trebuind să fie luat în considerare și efectul acțiunii maselor.

În fig. 16.3 la un $p\text{H} = 10$ sau mai mare, Ca^{2+}, Zn^{2+} și Fe^{3+} au fost titrate în grup. Există și posibilitatea de diferențiere deoarece ordinea stabilității este Fe(III)-EDTA $\gg$ Zn(II)-EDTA $\gg$ Ca(II)-EDTA, cu condiția să se folosească o tehnică capabilă să urmărească în mod continuu titrarea, pe măsură ce se adaugă titrantul.

Pe măsură ce se reduce pH-ul soluției, stabilitatea complexului Ca(II)-EDTA scade foarte rapid și astfel devine posibilă titrarea Zn^{2+} și Fe^{3+} în prezența Ca^{2+} ($p\text{H} = 4-6$). Dacă $p\text{H} = 2-3$ stabilitatea complexului Zn(II)-EDTA scade foarte mult astfel încît se titrează numai Fe^{3+}.

Dacă se utilizează un amestec de $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ și $Fe(NO_3)_3$ și pH-ul este mărit la 10 cu NaOH, Fe(III) va precipita cantitativ sub formă de oxid hidratat. Datorită proprietăților sale amfotere, o parte din zinc va precipita tot sub formă de oxid hidratat. În soluție vor rămîne ionii de Ca(II).

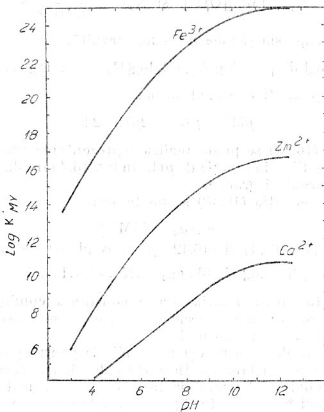
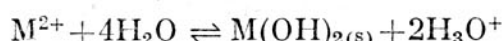


Fig. 16-3. Constantele condiționale de formare pentru complecșii metal—EDTA în funcție de pH (efectul pH-ului asupra ligandului).

În cazul acestui amestec nu este implicat numai efectul pH-ului și constanta condițională trebuie să fie modificată astfel încît să conțină în plus și efectul de hidroliză. În practică, pentru prevenirea precipitării, în soluție se adaugă un alt ligand. Pentru ca Zn(II) să fie menținut în soluție la $p\text{H}=10$, trebuie să se adauge o soluție tampon compusă din NH_3-NH_4Cl. Hidroliza va fi împiedicată deoarece ionul de zinc va fi prezent în soluție sub formă de complecși de zinc-amoniac. Pentru ca Fe(III) să fie menținut în soluție la $p\text{H}=10$, va fi nevoie de prezența unui ligand foarte puternic. Din acest motiv, Fe(III) nu va fi titrat, aproape niciodată, în aceste condiții bazice.

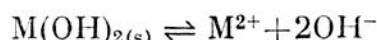
Efectul de hidroliză. Creșterea pH-ului soluției va conduce la condiții în care ionii metalici vor hidroliza, conducînd la micșorarea constantei condiționale. Așadar, pentru titrarea unui ion metalic dat există un pH optim determinat de pH-ul la care are loc hidroliza, de stabilitatea complexului metal-titrant și de valoarea (sau valorile) constantei K_s pentru titrantul chelatic.

Pentru un metal bivalent, hidroliza este reprezentată prin:



$$M^{2+}+4H_2O \rightleftharpoons M(OH)_{2(s)}+2H_3O^+$$

iar substanța solidă aflată în echilibru cu ionii săi prin:



$$M(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons M^{2+}+2OH^-$$

presupunîndu-se că forma speciei hidrolizate este un hidroxid simplu (ceea ce nu e cazul întotdeauna). Expresia produsului de solubilitate este

$$K_{ps}=[M^{2+}][OH^-]^2 \text{ și } K_{ps}=\frac{[M^{2+}][K_{apa}]^2}{[H_3O^+]^2}$$

Rearanjînd expresia și folosind —log, rezultă:

$$-\log[M^{2+}]=-\log K_{ps}-2\log[H_3O^+]+2\log K_{apa} \qquad (16.11)$$

Această expresie poate fi scrisă sub forma:

$$pM^{2+}=pK_{ps}+2p\text{H}-28 \qquad (16.12)$$

Folosind ecuația (16.11) se poate realiza reprezentarea grafică a concentrației ionului metalic liber în funcție de pH. În fig. 16.4 sînt date cîteva exemple de astfel de reprezentări grafice.

Plecînd de la ecuația (16.10) se poate scrie:

$$K_s\cdot\alpha_0=K'[M^{2+}]$$

Combinînd ecuațiile (16.11) și (16.12) și folosind log se poate arăta că:

$$\log K'=\log K_s+\log\alpha_0-pK_{ps}-2p\text{H}+28 \qquad (16.13)$$

Ecuația (16.13) arată relația dintre constanta condițională și pH-ul soluției, luînd în considerare efectele opuse ale pH-ului asupra hidrolizei și puterii de chelatizare a titrantului.

În fig. 16.5 este dată curba calculată K'-pH pentru patru ioni metalici diferiți, utilizînd ecuația (16.13). În cazul calculării curbei pentru Sc(III) ecuația (16.13) trebuie să fie modificată deoarece ea a fost obținută numai pentru ionii metalici bivalenți. În fig. 16.5, liniile punctate semnifică relația care ar exista atunci cînd nu ar avea loc hidroliza. Din aceste date, pH-ul optim anticipat pentru titrarea Sc(III), Hg(II), Cu(II) și Zn(II) ar fi de 6; 3; 6 și respectiv 7,5.

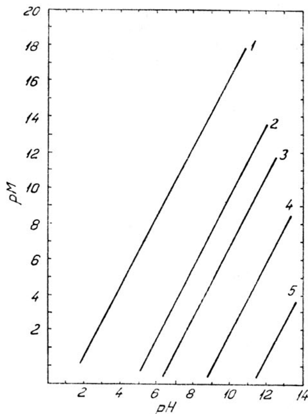


Fig. 16-4. Concentrația ionilor metalici liberi (ioni metalici bivalenți) în funcție de pH: efectul precipitării sub formă de hidroxid (1) Hg^{2+} $pK_{ps}=25{,}4$ $[Hg(OH)_2]$; (2) CP $pK_{ps}=18{,}59$ $[Cu(OH)_2]$; (3) Zn $pK_{ps}=15{,}68$ $[Zn(OH_2]$; (4) Mg $pK_{ps}=10{,}74$ $[Mg(OH)_2]$; (5) Ca $pK_{ps}=5{,}26$ $[Ca(OH)_2]$.

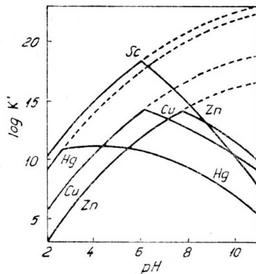


Fig. 16-5. Logaritmul constantei condiționale de stabilitate în funcție de pH în prezența EDTA (efectul hidrolizei).

În tabelul 16.2 constantele condiționale la un pH optim sînt comparate cu constantele termodinamice. Trebuie să se sublinieze că ordinea stabilității este modificată datorită efectului hidrolizei.

Datorită faptului că reacțiile de hidroliză nu sînt înțelese cu claritate, este dificil să se obțină expresii exacte, care să descrie hidroliza.

Constantele de echilibru nu sînt cunoscute, de multe ori chiar și atunci cînd se cunosc exact speciile hidrolizate. Cu toate acestea, în mod obișnuit se observă o concordanță rezonabilă între efectele de hidroliză calculate și cele observate.

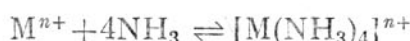
Tabelul 16.2. **Comparația constantei termodinamice și a constantei condiționale de stabilitate la pH-ul optim, ilustrînd efectul hidrolizei**

Ion metalic	log K (termodinamică)	log K (condițională)
Sc^{3+}	23,1	18,4
Hg^{2+}	21,8	10,9
Cu^{2+}	18,79	14,1
Zn^{2+}	16,5	14,0

Efectul ligandului. Prin adăugarea unei soluții tampon, în soluție se realizează un anumit pH. Totuși, în mod obișnuit soluțiile tampon sînt compuse din specii care acționează ca liganți competitivi. Un exemplu tipic îl reprezintă soluțiile tampon de amoniac-amoniu, în care există posibilitatea formării de complecși metal-amoniac. Adăugarea unui ligand competitiv poate preveni hidroliza ionului metalic.

Din ecuația (16.1) se poate trage concluzia că prezența unui ligand competitiv reduce concentrația ionului metalic liber, conducînd la micșorarea constantei condiționale.

Calculul efectului ligandului este similar cu calculul efectului pH-ului. Se presupune că se titrează metalul M^{n+} și că amoniacul este ligandul competitiv. Dacă metalul prezintă o coordinare maximă de patru față de amoniac se poate scrie coordinarea în trepte



$$M^{n+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_4]^{n+}$$

fiecare etapă fiind caracterizată prin constantele K_1, K_2, K_3 și respectiv K_4.

Dacă se notează cu [M] concentrația în soluție a ionului metalic, M^{n+}, atunci concentrația totală a ionului metalic [M]′ în soluție este dată prin relația:

$$[M]' \cdot \beta_0 = [M] \tag{16.14}$$

unde β_0 reprezintă fracția din concentrația totală a ionului din soluție prezentă sub forma de ion metalic liber*.

Metoda matematică, prin care se obține este similară cu cea utilizată pentru α_0. Așadar, folosind expresiile constantelor de echilibru pentru complecșii metal-amoniac, precum și din expresia:

$$[M]' = [M] + [M(NH_3)] + [M(NH_3)_2] + [M(NH_3)_3] + [M(NH_3)_4]$$

se poate arăta că:

$$\frac{M'}{M} = \frac{1}{\beta_0} = 1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + K_1K_2K_3K_4[NH_3]^4. \tag{16.15}$$

Dacă se cunosc constantele pentru fiecare etapă, se poate calcula β_0 în funcție de concentrația ligandului (vezi fig. 16.6).

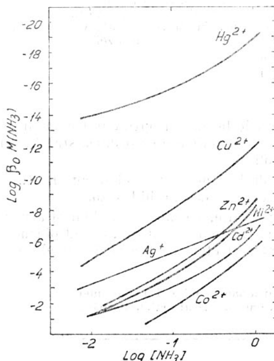


Fig. 16-6. Efectul concentrației ligandului amoniac asupra lui β_0.

Pe măsură ce crește stabilitatea complexului metal-amoniac, sau pe măsură ce crește concentrația de amoniac, concentrația ionului metalic liber se va micșora. Acest fapt

* Pentru a se evita confuziile se folosește β în loc de α. De asemenea, β_0 reprezintă fracția de ion metalic necoordinat, în timp ce β_4 va reprezenta fracția din ionul metalic care este coordinată cu patru liganzi.

conduce la o valoare mai mică a constantei condiţionale pentru complexul metalic derivat din metal şi titrant.

Efectul ligandului competitiv, asupra constantei de echilibru poate fi observat combinînd ecuaţiile (16.15) şi (16.8):

$$K_s \cdot \beta_0 = K_{M'} = \frac{[MY^{2-}]}{[M]'[Y^{4-}]} \qquad (16.16)$$

unde $K_{M'}$ este constanta condiţională care ţine cont de efectul ligandului competitiv din soluţie şi $[M]'$ este concentraţia formulară a ionului metalic în soluţie. Cu ajutorul acestui tip de calcule se poate ţine seama de efectul oricărui ligand competitiv cu condiţia să se cunoască constantele de echilibru pentru fiecare etapă. În acest mod poate fi tratată formarea complecşilor hidroxi care este anterioară efectului de hidroliză.

Constantele condiţionale. Efectul combinat. Efectul combinat al pH-ului şi al ligandului competitiv asupra constantei de stabilitate pentru complexul metalic format la titrare se obţine înlocuind pe $[M]$ şi $[Y^{4-}]$ din expresia (16.8) prin expresiile (16.5) şi (16.14)

$$K_s = \frac{[MY]}{[M]'\beta_0[Y]'\alpha_0}$$

şi

$$K_{M'Y'} = K_s\alpha_0\beta_0 = \frac{[MY]}{[M]'[Y]'} \qquad (16.17)$$

unde $K_{M'Y'}$ este constanta condiţională care ţine cont de pH şi de efectul ligandului competitiv. Dacă ligandul competitiv este OH^-, în funcţie de pH şi de sistem, modificarea ionului metalic poate fi realizată mai degrabă prin hidroliză, decît prin formarea complecşilor solubili concentraţi.

Calculul constantei condiţionale şi al curbei de titrare, pentru nişte condiţii experimentale date, se face cu ajutorul ecuaţiei (16.17). Din practică, a rezultat că, pentru o titrare suficient de precisă, constanta de formare condiţională trebuie să fie mai mare sau cel puţin egală cu 10^8.

Exemplul 16.1. Să se calculeze constanta de formare condiţională pentru titrarea a 50,0 ml de Zn^{2+} 0,100 F cu EDTA 0,100 F, la un pH=10, folosind o soluţie tampon amoniacală (se presupune că în soluţia tampon concentraţia ligandului competitiv NH_3=0,100 F).

Calculul lui α_0. Deoarece pH=10, $[H_3O^+]=1\times10^{-10}$. Înlocuind în ecuaţia (16.6) rezultă:

$$\frac{1}{\alpha_0} = \frac{[10^{-10}]^4}{1{,}00\times10^{-2}\times2{,}16\times10^{-3}\times6{,}92\times10^{-7}\times5{,}50\times10^{-11}} +$$

$$+ \frac{[10^{-10}]^3}{2{,}16\times10^{-3}\times6{,}92\times10^{-7}\times5{,}50\times10^{-11}} + \frac{[10^{-10}]^2}{6{,}92\times10^{-7}\times5{,}50\times10^{-11}} +$$

$$+ \frac{[10^{-10}]}{5{,}50\times10^{-11}} + 1$$

$$\alpha_0 = 0{,}355.$$

Din fig. 16.1 se poate obţine acelaşi rezultat.

Calculul lui β_0. Deoarece zincul (II) prezintă patru coordinări faţă de amoniac, sînt necesare patru constante de formare, respectiv pentru fiecare treaptă.

Înlocuind în ecuaţia (16.15) unde $[NH_3]=0{,}100\ F$, rezultă

$$\frac{1}{\beta_0} = 1 + 1{,}9\times10^2[0{,}100] + 1{,}9\times10^2\times2{,}1\times10^2[0{,}100]^2 +$$

$$+1{,}9\times10^2\times2{,}1\times10^2\times2{,}5\times10^2[0{,}100]^3 + 1{,}9\times10^2\times2{,}1\times10^2\times2{,}5\times10^2\times1{,}1\times10^2[0\ 100]^4$$

$$\beta_0 = 8{,}33\times10^{-6}.$$

Acelaşi rezultat poate fi obţinut şi din fig. 16.6.

Calculul pentru $K_{M'Y'}$. Constanta de formare termodinamică K_s, pentru Zn-EDTA este dată în Anexa a V-a. Utilizînd în ecuaţia (16.16) această valoare şi valorile calculate pentru α_0 şi β_0 pentru condiţiile experimentale date, rezultă constanta de formare condiţională, $K_{M'Y'}$.

$$K_{M'Y'}=K_s\alpha_0\beta_0$$

$$K_{M'Y'}=3,2\times10^{16}\times3,55\times10^{-1}\times8,33\times10^{-6}$$

$$K_{M'Y'}=9,46\times10^{10}$$

16.2. CALCULUL CURBEI DE TITRARE

Calculul curbei de titrare pentru un set de condiţii experimentale date este completat luînd în considerare stoechiometria reacţiei şi constanta de formare condiţională. În general, curba de titrare este o reprezentare grafică a pM în funcţie de volumul de titrant chelatic adăugat.

Exemplul 16.2. Să se calculeze curba de titrare pentru condiţiile experimentale date în exemplul 16.1.

Valorile pentru α_0 şi β_0 au fost calculate anterior.

Forma curbei se obţine prin calculul corespunzător cîtorva puncte:

0 ml de EDTA adăugat. În punctul iniţial al titrării, concentraţia formulară a ionului de zinc este 0,100 *F*. Totuşi, această valoare nu reprezintă concentraţia ionului de zinc liber deoarece se formează complecşi de zinc-amoniac. Concentraţia ionului de zinc necomplexată din soluţie este calculată cu ecuaţia (16.14), folosind pentru β_0 valoarea calculată cu ecuaţia (16.15) sau luată din figura 16.6 (vezi exemplul 16.1).

$$\beta_0=4,68\times10^{-5}\ (NH_3=0,100\ M)$$

$$[Zn^{2+}]'=0,100\ F$$

$$[Zn^{2+}]=[Zn^{2+}]'\beta_0=0,100\times8,33\times10^{-6}$$

$$[Zn^{2+}]=8,33\times10^{-6}\ M;\ pZn=7,92$$

25,0 ml de EDTA adăugat.

50,0 ml × 0,100 *F* = 5,00 mmoli de Zn^{2+} iniţiali
25,0 ml × 0,100 *F* = 2,50 mmoli de EDTA adăugaţi

75,0 ml   2,50 mmoli de Zn^{2+} în exces

$$C_{Zn^{2+}}=[Zn^{2+}]'\cong\frac{2,50\ \text{mmoli}}{75,0\ \text{ml}}=0,0333\ F$$

În calculul de mai sus se presupune că complexul Zn-EDTA este complet nedisociat. Această presupunere este justificată, întrucît constanta de formare are o valoare foarte mare. Utilizînd ecuaţia (16.14)

$$[Zn^{2+}]=8,33\times10^{-6}\times3,33\times10^{-2}$$

$$[Zn^{2+}]=2,78\times10^{-7}\ M;\ pZn=7,44$$

În acelaşi mod, se poate calcula şi valoarea pZn corespunzătoare altor puncte înainte de atingerea punctului de echivalenţă. Totuşi, pe măsură ce se apropie punctul de echivalenţă şi concentraţia ionului de Zn începe să scadă cu rapiditate, nu trebuie să se facă aproximaţia de mai sus.

50,0 ml de EDTA adăugat. Cînd se ajunge la 50,0 ml de EDTA adăugat se atinge punctul de echivalenţă al titrării. În acest punct, volumul total va fi de 100 ml. Întrucît constanta de formare a complexului are o valoare mare, cantitatea de complex care disociază este neglijabilă în comparaţie cu concentraţia complexului. Aşadar:

$$C_{ZnY^{2-}}=[ZnY^{2-}]\cong\frac{0,100\ F\times50,0\ \text{ml}}{50,0+50,0\ \text{ml}}=0,0500\ M$$

În plus, fiind o aproximare foarte bună, se poate afirma că concentrația de EDTA necomplexat este egală cu concentrația ionului de zinc necomplexat:

$$[Y^{-}]' = [Zn^{2+}]'$$

Înlocuind în ecuația (16.17) (pentru calculul lui α_0 vezi exemplul 16.1) se obține:

$$3,2 \times 10^{16} \times 3,55 \times 10^{-1} \times 8,33 \times 10^{-6} = \frac{0,0500}{[Zn^{2+}]'[Zn^{2+}]'}$$

$$[Zn^{2+}]' = 7,27 \times 10^{-7}\ M$$

Calculul pentru $[Zn^{2+}]$ liber în soluție se face cu ecuația (16.14)

$$[Zn^{2+}] = 8,33 \times 10^{-6} \times 7,27 \times 10^{-7}$$

$$[Zn^{2+}] = 6,06 \times 10^{-13};\ pZn = 11,22$$

75,00 ml de EDTA adăugat

$$75,0 \text{ ml} \times 0,100\ F = 7,50 \text{ mmoli de EDTA adăugați}$$

$$\frac{50,0 \text{ ml}}{125 \text{ ml}} \times 0,100\ F = \frac{5,00 \text{ mmoli de } Zn^{2+} \text{ inițiali}}{2,50 \text{ mmoli de EDTA în exces}}$$

$$C_{Y^{4-}} = [Y^{4-}]' \cong \frac{2,50 \text{ mmoli}}{125 \text{ ml}} = 0,0200\ M$$

De asemenea:

$$C_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}]' \cong \frac{5,00 \text{ mmoli}}{125 \text{ ml}} = 0,0400\ M$$

Înlocuind în ecuația (16.17) rezultă:

$$3,2 \times 10^{16} \times 3,55 \times 10^{-1} \times 8,33 \times 10^{-6} = \frac{0,0400}{[Zn^{2}]'0,0200}$$

$$[Zn^{2+}]' = 2,11 \times 10^{-11}\ M$$

și din ecuația (16,14):

$$[Zn^{2+}] = 8,33 \times 10^{-6} \times 2,11 \times 10^{-11}$$

$$[Zn^{2+}] = 1,76 \times 10^{-16};\ pZn = 15,75$$

În fig. 16.7 este ilustrată curba de titrare calculată pentru titrarea Zn^{2+} cu EDTA la un $pH = 10$, utilizînd o soluție tampon amoniacală. În fig. 16.7 se ilustrează de asemenea, din punct de vedere calitativ, efectul ligandului competitiv și al pH-ului asupra titrării. Pe măsură ce crește concentrația ligandului competitiv (NH_3) se ridică nivelul porțiunii curbei dinaintea punctului stoechiometric.

Micșorarea pH-ului coboară nivelul porțiunii curbei aflată după punctul de echivalență. În consecință, dacă titrarea se execută la un pH considerabil mai mic decît pH-ul optim și în prezența unui ligand competitiv puternic, saltul pe care îl face pM este redus în mod considerabil. Această reducere poate fi atît de mare, încît pM să nu mai prezinte nici un salt. Deși în fig. 16.7 se arată efectul calitativ, acesta poate fi determinat și din punct

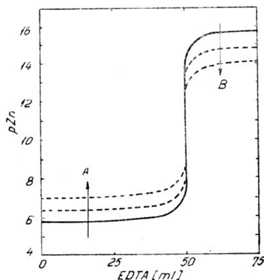


Fig. 16-7. Curbă de titrare Zn-EDTA. Linia continuă: Curbă de titrare calculată pentru titrarea a 50,0 ml de Zn (II) 0,100 F cu EDTA 0,100 F la $pH = 10$. Linia întreruptă: Efectul variabilelor asupra curbei de titrare; (A) creșterea concentrației de ligand; (B) Micșorarea pH-ului pentru titrare.

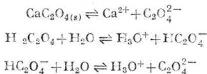
de vedere cantitativ prin simpla modificare a condițiilor experimentale din exemplele 16.1 și 16.2. În fig. 15.2, pH-ul minim anticipat pentru o titrare efectivă a ionilor metalici cu EDTA se bazează pe o combinație între aceste efecte.

16.3. ALTE EXEMPLE

Conceptul de constantă condițională și calculele legate de acesta nu sînt limitate la titrarea ion metalic-EDTA. În general, acestea pot fi extinse și pentru alte tipuri de sisteme de echilibru complexe. Pentru a ilustra parțial acest fapt, în cele ce urmează se dau două exemple.

Exemplul 16.3. Să se calculeze solubilitatea CaC_2O_4 într-o soluție menținută la un pH=2; $K_{ps}=4,00\times10^{-9}$; $K_{a1}=5,90\times10^{-2}$; $K_{a2}=6,40\times10^{-5}$.

Acest sistem nu este caracterizat prin produsul de solubilitate deoarece, CaC_2O_4 este sarea unui acid poliprotic slab. În cazul acestui sistem, echilibrele pot fi scrise astfel:



$$CaC_2O_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}+C_2O_4^{2-}$$

$$H_2C_2O_4+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^-+H_2O \rightleftharpoons H_3O^++C_2O_4^{2-}$$

Expresiile constantelor de echilibru sînt:

$$K_{ps}=4,00\times10^{-9}=[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

$$K_{a1}=5,90\times10^{-2}=[H_3O^+][HC_2O_4^-]/[H_2C_2O_4]$$

$$K_{a2}=6,40\times10^{-5}=[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]/[HC_2O_4^-]$$

Deoarece: $[Ca^{2+}]=S$ (solubilitatea) și $[C_2O_4^{2-}]=S\alpha_0$

unde valoarea lui α_0 reprezintă acea fracție din oxalatul total prezentă sub forma speciei $C_2O_4^{2-}$, sau

$$C_{total}=H_2C_2O_4+HC_2O_4^-+C_2O_4^{2-}$$

Se poate arăta că: [(vezi ecuațiile de la (16.2) la (16.6)]

$$\frac{1}{\alpha_0}=\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}+\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}}+1 \text{ sau } \alpha_0=\left[\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}+\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}}+1\right]^{-1}$$

Așadar:

$$4,00\times10^{-9}=(S)(S)\left[\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}+\frac{[H_3O^+]}{K_{a1}}+1\right]^{-1}$$

$$4,00\times10^{-9}=S^2\left[\frac{(1,00\times10^{-2})^2}{5,90\times6,40\times10^{-7}}+\frac{(1,00\times10^{-2})}{5,90\times10^{-2}}+1\right]^{-1}$$

$$S=3,27\times10^{-4}\ M$$

Dacă nu se ia în considerare efectul pH-ului, solubilitatea calculată din expresia K_{ps} va fi de $(4,00\times10^{-9})^{1/2}=6,33\times10^{-5}\ M$.

Exemplul 16.4. Să se calculeze concentrația molară a speciilor dintr-o soluție de fosfat la un pH=6,80 și avînd o concentrație totală de fosfat de 1,00 F.

Diagrama de distribuție (α funcție de pH) pentru H_3PO_4 este dată în Anexa a VI-a. Din această figură se poate trage concluzia că concentrațiile de H_3PO_4 și PO_4^{3-} sînt neglijabile și că $\alpha_1=0,28$ și $\alpha_2=0,72$. Deoarece $C_{total}=1,00\ M=[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]$($H_3PO_4$ și PO_4^{3-} fiind neglijabile), concentrația speciilor principale este:

$$[H_2PO_4^-]=0,72\ M$$

$$[HPO_4^{2-}]=0,28\ M$$

Acestea vor fi și concentrațiile de $NaHPO_4$ și NaH_2PO_4 necesare pentru prepararea unei soluții tampon avînd $pH=6,80$. În acest mod, diagrama de distribuție pentru acizi sau baze slabe poate fi utilizată la anticiparea concentrațiilor pentru soluțiile tampon preparate din acești acizi sau baze și sărurile lor.

16.4. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt factorii experimentali ce pot fi ajustați în vederea creșterii selectivității titrărilor cu EDTA?
2. Să se explice de ce, în prezența EDTA, concentrația de Ca^{2+} liber este mai mare în soluție acidă decît în soluție amoniacală.
3. Să se explice de ce Fe^{2+} este oxidat mai repede în prezența EDTA decît în absența acestuia.
4. Ce este efectul de hidroliză?
5. Care este semnificația lui α_0?
6. Să se obțină o expresie a lui α_0 pentru H_3PO_4.
7. Să se obțină o expresie a lui α_1 pentru H_3PO_4.
8. Să se obțină o expresie a lui α_2 pentru H_3PO_4.
9. Să se obțină o expresie a lui α_3 pentru H_3PO_4.
10. Utilizînd ecuațiile obținute la întrebările de la 6 la 9, să se realizeze o reprezentare grafică a lui α funcție de pH.

Care este semnificația acestei reprezentări?

11. Care este semnificația lui β_0?
12. Să se schițeze o curbă de titrare tipică a pH-u lui în funcție de cantitatea de titrant EDTA, în ml.
    a. Să se ilustreze efectul pH-ului asupra formei curbei de titrare.
    b. Să se ilustreze efectul lui NH_3 (presupunînd că se poate forma un complex metal: NH_3) asupra curbei de titrare la diferite nivele de concentrație ale NH_3.
    c. Să se ilustreze efectul diluării asupra curbei de titrare.
    d. Se presupune că sistemul metalic este un amestec format din doi ioni metalici diferiți. Să se ilustreze efectul diferențelor existente între constantele K, pentru complecșii metal-EDTA.

16.5. PROBLEME

1*. Să se calculeze constanta de formare condițională pentru Cu^{2+}-EDTA în funcție de pH (3—11) fără să se ia în considerare efectul de hidroliză și efectul ligandului competitiv.

2*. Să se calculeze constanta de formare condițională pentru Cu^{2+}-EDTA într-o soluție amoniacală de $pH=10$ (se presupune că $[NH_3]=0,100\ M$).

3*. Calculînd constantele de formare condiționale să se arate că Cd^{2+} poate fi titrat cu EDTA în prezența Mg^{2+} la $pH=5,5$ (nu se iau în considerare efectul de hidroliză și efectul ligandului competitiv.

4. Calculînd constanta de formare condițională să se arate că Th^{4+} poate fi titrat în prezența Na^{3+} la un $pH=3,0$. (Nu se iau în considerare efectul de hidroliză și efectul ligandului concurent).

5*. Să se calculeze constanta de formare condițională pentru Hg^{2+}-EDTA la un $pH=$ $=2-8$, luînd în considerare efectul de pH și efectul de hidroliză. Care este pH-ul optim pentru titrarea Hg^{2+}-EDTA

$$K_{ps,\ Hg(OH)_2}=6\times10^{-26}$$

6. Să se determine curba de titrare pentru titrarea Cd^{2+} cu EDTA la un $pH=10$, unde $[NH_3]=0,01\ M$, prin reprezentarea grafică a pCd în funcție de cantitatea de titrant în ml. Se presupune că 40,0 ml de Cd^{2+} 0,100 F s-au titrat cu EDTA 0,100 F. Să se calculeze din nou curba de titrare, în aceleași condiții, cu excepția faptului că, $[NH_3]=1,0\ M$. Să se reprezinte împreună cele două curbe și să se arate efectul concentrației de NH_3 asupra curbei de titrare.

---

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrșitul cărții.

17. PRINCIPII FUNDAMENTALE ALE SPECTROSCOPIEI OPTICE

17.1. INTRODUCERE

Absorbţia şi emisia energiei radiante de către molecule şi atomi constituie baza multor metode folosite în chimia analitică. Prin interpretarea acestor date se pot obţine atît informaţii calitative, cît şi cantitative.

Din punct de vedere calitativ, poziţiile liniilor şi benzilor de absorbţie sau emisie care apar în spectrul electromagnetic, indică prezenţa unei anumite substanţe. Din punct de vedere cantitativ, se măsoară intensitatea liniilor sau benzilor de emisie sau absorbţie atît pentru standarde, cît şi pentru substanţele necunoscute. Cu ajutorul acestor date se determină apoi concentraţia substanţelor analizate.

Datele rezultate printr-o măsurătoare spectroscopică sînt obţinute sub forma unei reprezentări grafice a energiei absorbite sau emise, în funcţie de poziţia din spectrul electromagnetic.

Această diagramă poartă numele de spectru, poziţia de absorbţie sau de emisie fiind măsurată în unităţi de energie, lungime de undă sau frecvenţă.

Domeniile spectrului electromagnetic. Spectroscopia optică are în vedere domeniul spectrului electromagnetic cuprins între 100 Å (124 eV) şi 400 μm ($3{,}1 \times 10^{-3}$ eV). Domeniile spectrului electromagnetic sînt date în tabelul 17.1 împreună cu tipul de spectru obţinut. La lungimi de undă mai mici decît cele corespunzătoare ultravioletului îndepărtat apar interacţiuni nucleare, aceste unde fiind cunoscute sub numele de raze X şi raze γ. La celălalt capăt al spectrului electromagnetic, domeniul cu cele mai mari lungimi de undă este denumit domeniul microundelor şi al undelor radio (inclu-

Tabelul 17.1. **Domeniile spectrului electromagnetic**

Domeniul	Limite (unităţi obişnuite)[a]	Limitele numărului de undă (cm^{-1})	Limitele de frecvenţă[b] (Hz)
Raze X	$10^{-2}-10^{2}$ Å		$10^{20}-10^{16}$
Ultraviolet îndepărtat (vacuum UV)	10–200 nm		$10^{16}-10^{15}$
Ultraviolet apropiat	200–400 nm		$10^{15}-7{,}5\times10^{14}$
Vizibil	400–750 nm	25,000–12,000	$7{,}5\times10^{14}-4{,}0\times10^{14}$
Infraroşu apropiat	0,75–2,5 μm	13,000–4,000	$4{,}0\times10^{14}-1{,}2\times10^{14}$
Infraroşu mijlociu	2,5–50 μm	4 000–200	$1{,}2\times10^{14}-6{,}0\times10^{12}$
Infraroşu îndepărtat	50–1 000 μm	200–10	$6\times10^{12}-10^{11}$
Microunde	0,1–100 cm	$10-10^{-2}$	$10^{11}-10^{8}$
Unde radio	1–1 000 m		$10^{8}-10^{5}$

[a] Domeniile sînt exprimate în mod frecvent în aceste unităţi.
[b] Calculate cu ajutorul formulei $\nu=c/\lambda$.

zînd şi domeniul rezonanţei magnetice electronice şi nucleare), în care se poate observa presiunea electronilor neîmperecheaţi şi a unor nuclee.

Spectrul este împărţit într-o serie de domenii corespunzătoare tipurilor de absorbţie sau emisie obţinute. De exemplu, în domeniul vizibil şi ultraviolet sînt observate tranziţii electronice ale atomilor şi moleculelor, în timp ce, în domeniul infraroşu, se observă o vibraţie moleculară.

Unităţi de măsură. Poziţiile de absorbţie sau de emisie pot fi exprimate prin trei unităţi diferite: de lungime de undă, de frecvenţă şi de energie. Pentru lungimea de undă, unitatea de măsură este centimetrul cu subdiviziunile sale: milimicroni (mμ, 10^{-7} m), nanometri* (nm, 10^{-7} cm), angstromi (Å, 10^{-8} cm) şi micrometri (μm, 10^{-4} cm).

Unitatea de măsură pentru frecvenţă este cicli per secundă (Hz), iar pentru energie, unităţile de măsură sînt date în electronvolţi (eV, keV, meV), calorii (cal, kcal), numere de undă (cm^{-1}) şi ergi.

În tabelul 17.2 sînt daţi factorii de conversie între diferitele unităţi de energie.

Deoarece absorbţia şi emisia sînt cuantizate (fiecare specie are nivele discrete de energie atomică sau moleculară) — pot fi stabilite relaţii de legătură între energie, frecvenţă şi lungime de undă. Energia este legată de frecvenţă prin relaţia:

$$E = h\nu \qquad (17.1)$$

unde E este energia fotonului emis sau absorbit, în ergi; h este constanta lui Planck, $6,626 \times 10^{-27}$ erg-sec şi ν este frecvenţa, în Hz.

Frecvenţa este legată de lungimea de undă prin intermediul lui c, viteza luminii, prin relaţia:

$$\lambda(\text{cm}) \times \nu(\text{Hz}) = c(3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}) \qquad (17.2)$$

Înlocuind în ecuaţia (17.1) se obţine relaţia:

$$E = hc/\lambda \qquad (17.3)$$

Dacă λ este măsurată în centimetri, atunci

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} \qquad (17.4)$$

unde $\bar{\nu}$ este exprimată în unităţi de cm^{-1}.

Astfel se obţine:

$$E = h\bar{\nu}c \qquad (17.5)$$

aceasta fiind relaţia de legătură finală, necesară pentru conversia unităţilor.

Trebuie să se noteze că energia este invers proporţională cu lungimea de undă şi direct proporţională cu frecvenţa. Unităţile sînt alese astfel ca să fie utilizate cu uşurinţă atît în comunicaţii cît şi în calcule. O poziţie oarecare

Tabelul 17.2. **Factori de conversiune**

Unitatea	ergi/moleculă	cm^{-1}	cal/mol	eV/moleculă
1 eV	$1\,602 \times 10^{-12}$	8 068,3	23,063	1
1 cal/mol	$6\,946 \times 10^{-17}$	0,3498	1	$4,336 \times 10^{-5}$
1 cm^{-1}	$1\,985 \times 10^{-16}$	1	2 858	$1,239 \times 10^{-4}$
1 erg/moleculă	1	$5,036 \times 10^{-15}$	$1,439 \times 10^{16}$	$6\,242 \times 10^{11}$

* Este de preferat denumirea de nanometri şi nu de milimicroni.

din domeniul vizibil este mult mai uşor de prezentat utilizînd angstromi sau nanometri decît dacă s-ar folosi unităţi de frecvenţă. De exemplu, o valoare de 2 000 Å sau 20 nm este mult mai uşor de utilizat decît $1,5 \times 10^{15}$ Hz.

Exemplul 17.1. Să se transforme valoarea de 2 000 Å în cm, cm^{-1}, ergi, cal şi Hz.

Transformarea		Factorul*
Å→cm	$2\,000\ Å = 2{,}000 \times 10^3\ Å$	10^{-8} cm/Å
	$2{,}000 \times 10^3\ Å \times 10^{-8}\ cm/Å = 2{,}00 \times 10^{-5}$ cm	
cm→cm^{-1}	$\dfrac{1}{2{,}000 \times 10^{-5}} = 5{,}000 \times 10^4\ cm^{-1}$	$\dfrac{1}{cm} = cm^{-1}$
cm^{-1}→eV	$\dfrac{5{,}000 \times 10^4\ cm^{-1}}{8\,068{,}3\ cm^{-1}/eV} = 6{,}200$ eV	$8\,068{,}3\ cm^{-1}/eV$
cm→erg	$E_{ergi} = \dfrac{6{,}626 \times 10^{-27} erg \cdot sec \times 3{,}00 \times 10^{10}\ cm/sec}{2{,}000 \times 10^{-5}\ cm}$	$E = \dfrac{hc}{\lambda}$
	$E_{ergi} = 9{,}940 \times 10^{-12}$ ergi/moleculă	
eV→cal	$6{,}200\ eV \times 23{,}063\ cal\ mol^{-1}\ eV^{-1} =$	$23{,}063\ cal\ mol^{-1}\ eV^{-1}$
	$= 1{,}430 \times 10^5\ cal\ mol^{-1}$	
cm→Hz	$2{,}00 \times 10^{-5}\ cm \times \nu = 3{,}00 \times 10^{10}$ cm/sec	$\lambda \times \nu = 3 \times 10^{10}$
	$\nu = \dfrac{3{,}00 \times 10^{10}\ cm/sec}{2{,}00 \times 10^{-5}\ cm} = 1{,}5 \times 10^{15}$ Hz	

Absorbţia şi emisia radiaţiei electromagnetice. Atunci cînd un atom sau o moleculă absoarbe energie, va trece într-o stare de energie superioară, numită şi stare de excitaţie. Fiecărei stări de excitaţie îi corespunde un nivel de energie definit, unui anumit atom sau unei anumite molecule putîndu-i fi caracteristice mai multe nivele posibile. În fig. 17.1 este dată o diagramă simplă a nivelului de energie, pentru atomi sau molecule. Cele două linii orizontale reprezintă cele două nivele de energie caracteristice speciei, $E°$ fiind starea electronică normală şi E^* fiind starea electronică de excitaţie. Un electron este capabil să sufere o tranziţie de la $E°$ la E^* dacă primeşte energie sub formă de lumină sau căldură. Această absorbţie de energie face ca molecula sau atomul să se afle într-o stare de excitaţie.

Dacă o soluţie de permanganat de potasiu absoarbe lumină albă va apare o culoare purpurie, datorită absorbţiei componentei de culoare verde din lumina albă. Culoarea purpurie este datorată combinării transmisiei componentelor de culoare roşie şi albastră. Deoarece este absorbit verdele, diferenţa între nivelele de energie ($E°$ şi E^*) este de circa 5 000 Å sau de 3,5 eV. În mod similar, atunci cînd sodiul este încălzit în flacără, atomii sînt excitaţi (de la $E°$ la E^*). Aceşti atomi excitaţi emit o lumină galbenă corespunzătoare unei lungimi de undă de circa 6 000 Å (~3,00 eV). Astfel, diferenţa fundamentală între emisie şi absorbţie constă în faptul că, dezactivarea unui electron conduce la o emisie de energie, în timp ce accelerarea unui electron conduce la o absorbţie de energie.

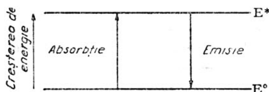


Fig. 17-1. Diagramă pentru un nivel de energie simplu: $E°$, nivel de energie scăzut; E^*, nivel de energie înalt.

Deplasarea unui electron de la $E°$ la E^* (absorbţie) necesită un adaos

* În valoarea factorilor nu sînt introduse toate cifrele semnificative.

de energie, energia necesară pentru tranziție fiind egală cu diferența dintre cele două nivele de energie. Emisia reprezintă cazul invers în care un electron este dezactivat, de la E^* la E°, cu emisia unui foton. Energia de radiație emisă va fi echivalentă cu diferența dintre E° și E^*.

Problemele care se pun sînt: care este rezultatul experimental al acestor tranziții, ce tip de spectre sînt obținute și care este aspectul lor fizic.

Diferențele în originea și aspectul spectrelor moleculare și atomice. Atomii și moleculele pot vibra și se pot roti unele față de altele. Aceste vibrații și rotații au, de asemenea, stări de energie discretă, dar diferența dintre nivelul de energie superior și cel inferior este mai mică în comparație cu energia tranzițiilor electronice. Deasupra fiecărui nivel electronic există un număr de nivele energetice de vibrație și rotație (vezi fig. 17.2). Deci se poate trage concluzia că tranziția electronică necesită cea mai mare energie, în timp ce trazitia de rotație necesită cea mai mică energie.

Este posibil ca în cadrul stării electronice normale să existe tranziții datorate unor nivele energetice de vibrație și de rotație care să corespundă nivelelor de vibrație și de rotație existente în starea electronică de excitație. Datorită acestui fapt, spectrul speciilor moleculare este foarte larg. Acest tip de spectru este un spectru cu nivele energetice în benzi deoarece tranzițiile sînt exprimate printr-o serie de linii care alcătuiesc o bandă. Pentru a ilustra acest lucru, în fig. 17.3 se dă spectrul de absorbție al vaporilor de benzen.

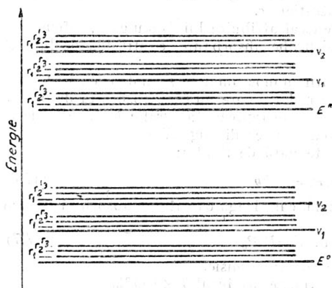


Fig. 17-2. Diagramă pentru energia moleculară. Sînt prezentate nivelele de energie E (de electroni); V (de vibrație) și r (de rotație).

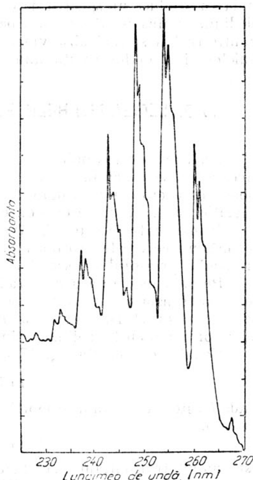


Fig. 17-3. Spectrul de absorbție al vaporilor de benzen.

moleculă → spectru b

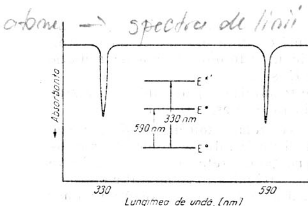


Fig. 17-4. Spectrul de absorbție al vaporilor de sodiu.

Fiecare vîrf din spectru corespunde unei tranziții provenite de la diferite nivele de vibrație, aflate între cele două stări electronice E° și E^{*} și, de fapt, există mai multe tranziții decît vîrfurile prezentate, deoarece instrumentul folosit pentru a observa această bandă, spectrometrul, nu este capabil să surprindă fiecare tranziție specifică.

În cazul unui atom, este evident că speciile nu pot vibra sau nu se pot roti la fel ca în cazul unei molecule. Deci, atomul nu are nivele energetice de vibrație sau de rotație.

Tranziția între nivelele energetice ale unei specii atomice se va prezenta sub forma unei linii foarte slabe, așa cum se arată în fig. 17.4. În această figură este prezentat spectrul de absorbție al vaporilor de sodiu împreună cu diagrama parțială a nivelurilor sale energetice. Acest spectru atomic este denumit spectru de linii.

Deci, devine foarte ușor să se determine dacă o radiație absorbită sau emisă de o anumită specie provine de la o moleculă sau de la un atom. Molecula va produce un spectru de bandă, în timp ce atomul produce un spectru de linii. În plus, poziția acestor benzi sau linii poate fi folosită la determinarea cantitativă a speciei observate, întrucît între nivelele energetice ale moleculelor și atomilor există anumite diferențe.

17.2. LEGEA LUI BEER. FOTOMETRIA

Analiza spectroscopică cantitativă se bazează pe două legi fundamentale. Aceste legi se aplică în cazul modificării puterii radiante a unei radiații luminoase monocromatice o dată cu modificarea grosimii stratului străbătut de radiație, *b* și modificarea concentrației, *c*.

Prima dintre aceste legi, în general atribuită lui B o u g e r, afirmă că, pe măsură ce crește grosimea unei probe absorbante, cantitatea de lumină transmisă prin probă descrește.

Puterea incidentă a unei radiații monocromatice se notează cu P_0, iar puterea transmisă sau cantitatea de radiații care nu este absorbită de probă se notează cu P. Dacă raportul P/P_0 este reprezentat grafic în funcție de b, se va obține o curbă neliniară similară cu cea din fig. 17.5.

Ecuația curbei din fig. 17.6 este dată de relația:

$$\ln P/P_0 = -kb \qquad (17.6)$$

unde k este o constantă proporțională, care leagă cantitatea absorbită de cea radiată.

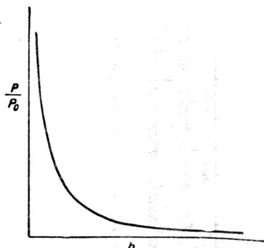
$$\text{Raportul: } T = P/P_0 \qquad (17.7)$$

este numit transmitanță sau factor de transmisie.

Transmitanța procentuală (T, %) este produsul $T \times 100\%$.

Un alt termen recomandat să se utilizeze este absorbanța sau factorul de absorbție, (A) care poate fi definit prin ecuația:

$$-\log T = -\log P/P_0 = A \qquad (17.8)$$



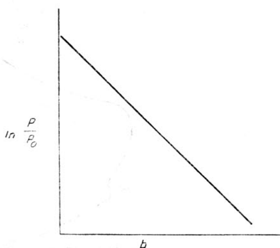


Fig. 17-5. Reprezentarea grafică pentru P/P_0 în funcție de lungimea drumului parcurs.

Fig. 17-6. Reprezentarea grafică a $\ln P/P_0$ în funcție de lungimea drumului parcurs.

A doua lege afirmă că, pe măsură ce crește concentrația unei soluții absorbante, puterea de transmisie a unei lungimi de undă absorbite descrește în mod logaritmic:

$$\ln(P/P_0) = -k'c \qquad (17.9)$$

Ecuația (17.9) este utilizată pentru a lega concentrația, c, de raportul P/P_0, constanta k' fiind legată de intensitatea absorbției.

Combinînd ecuațiile (17.6) și (17.9) și transformînd în logaritmi în baza 10, se obține următoarea ecuație:

$$\ln(P/P_0) = -kbc \qquad (17.10)$$

Introducînd în această ecuație absorbanța (ec. 17.8) se obține relația pentru *legea lui Beer*:

$$A = kbc \qquad (17.11)$$

unde k este absorbtivitatea speciei analizate. Această constantă este o măsură relativă a intensității absorției unui compus și este dependentă de solvent, lungimea de undă și condițiile experimentale, dar nu depinde de grosimea probei și de concentrație.

Deoarece transmitanța procentuală și absorbanța se utilizează pe scară mare, se poate scrie o relație între acești doi termeni:

$$A = \log \frac{1}{T\%/100} = 2 - \log T\% \qquad (17.12)$$

Pentru o anumită specie moleculară, absorbanța, transmitanța procentuală și transmitanța sînt funcție de concentrație.

Întrucît absorbanța este un număr fără dimensiuni, absorbtivitatea este dată în inversul unităților de măsură pentru grosimea stratului absorbant și pentru concentrație. Dacă grosimea stratului absorbant și concentrația sînt exprimate în centimetri și respectiv în moli/litru, unitățile de absorbtivitate sînt litri$\cdot$moli^{-1} centimetri^{-1}.

În acest caz, absorbtivitatea se numește absorbtivitate molară, ε, și ecuația (17.11) devine

$$A = \varepsilon bc \qquad (17.13)$$

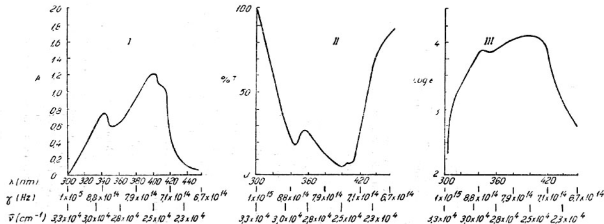


Fig. 17-7. Prezentarea datelor spectrale:
I — absorbția în funcție de energie; *II* — transmisia procentuală în funcție de energie; *III* — log ε în funcție de energie.

Exemplul 17.2. O soluţie apoasă a unui compus colorat are o absorbtivitate molară (ε) de 3 200 la 525 nm. Să se calculeze absorbanţa şi transmisia procentuală a unei soluţii de $3,40 \times 10^{-4}$ *F* dacă grosimea stratului (*b*) prin care trece radiaţia este de 1,00 cm.

$A = \varepsilon bc = 3\,200$ litri/mol·cm $\times 1,00$ cm $\times 3,40 \times 10^{-4}$ moli/litru

$A = 1,09$

$A = 2 - \log T\%$

$1,09 = 2 - \log T\%$

$-0,91 = -\log T\%$; $T\% = 8,1\%$

Exemplul 17.3. Antimicina, un fungicid experimental, are o absorbţie maximă de 320 nm. Dacă o soluţie $1,1 \times 10^{-4}$ *M* a acestui compus produce o absorbanţă de 0,52, să se calculeze absorbtivitatea molară a compusului (se presupune că grosimea stratului prin care trece radiaţia este de 1,00 cm).

$$A = \varepsilon bc; \quad \varepsilon = \frac{A}{bc}$$

$$\varepsilon = \frac{0,52}{1,1 \times 10^{-4}\ \text{moli} \cdot \text{litru}^{-1} \times 1,0\ \text{cm}} = 4,8 \times 10^{-3}\ \text{litri} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$

Prezentarea datelor. Spectrul şi concentraţia. Criteriul de prezentare al unui spectru trebuie să urmărească o prezentare grafică a energiei (emise sau absorbite) în funcţie de absorbţie sau radiaţie. Cele mai întîlnite metode folosesc o reprezentare grafică a absorbanţei, a transmisiei procentuale sau a log ε în funcţie de lungimea de undă, de energie sau frecvenţă (fig. 17.7).

În fig. 17.8, curbele *a, b, c* şi *d* reprezintă creşterea concentraţiei materialului probei. Pe măsură ce creşte concentraţia, creşte şi absorbanţa (*A*), în timp ce transmisia procentuală (*T*%), descreşte. În fig. 17.8 se arată de asemenea un exemplu de reprezentare grafică a legii lui Beer. Aşa după cum anticipează legea lui Beer, cînd *A* este reprezentată grafic în funcţie de concentraţiile *a, b, c* şi *d* la o lungime de undă apropiată de absorbţia maximă, se obţine o funcţie liniară. Panta dreptei este absorbtivitatea molară ε, cu condiţia ca grosimea stratului străbătut de radiaţie să fie de 1 cm. Se poate utiliza şi o curbă standard a transmisiei procentuale în funcţie de concentraţie, dar aceasta prezintă dezavantajul că nu furnizează o relaţie liniară.

Deviaţii de la legea lui Beer. Deviaţiile de la legea lui Beer se observă atunci cînd reprezentarea grafică a absorbanţei în funcţie de concentraţie este neliniară, aşa cum se vede şi în fig. 17.8. Deviaţia înspre ordonată este denumită deviaţie pozitivă, iar deviaţia spre abscisă este denumită deviaţie

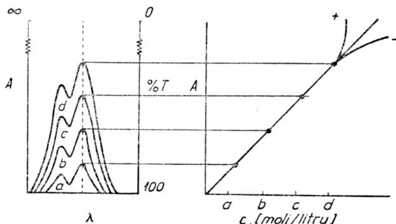


Fig. 17-8. Corelaţia spectrelor cu concentraţia. Această figură reprezintă conversia datelor spectrale într-o reprezentare grafică conform legii Beer. Trebuie remarcat că deviaţiile pot fi în direcţie pozitivă (+) sau negativă (—).

negativă. În fiecare caz, nu există o corelaţie perfectă cu legea lui Beer (absorbanţa fiind proporţională cu concentraţia). Totuşi, în majoritatea sistemelor există un domeniu de concentraţie, în care există o relaţie de legătură liniară.

Cei mai importanţi factori care produc deviaţia sînt:

1. Condiţiile experimentale cum sînt: temperatura, presiunea şi solventul.
2. Erorile instrumentale ca: dispersia radiaţiei, stabilitatea sursei de radiaţie, detectorul, selectorul de lungimi de undă, controlul fantei, piesele electronice şi siguranţa în funcţionare a pieselor optice.
3. Deviaţii de natură chimică incluzînd modificări în echilibrul chimic ca: pH-ul, prezenţa agenţilor de complexare, reacţiile ionilor metalici competitivi şi dependenţa faţă de concentraţie.
4. Schimbarea indicelui de refracţie în probă.
5. Faptul că radiaţia nu este monocromatică.

17.3. APARATURĂ

În general, pentru toate domeniile spectrului electromagnetic aparatura de bază este aceeaşi. Totuşi, în funcţie de domeniul studiat, unele componente pot fi diferite. De exemplu, un detector de infraroşii care răspunde la o schimbare de căldură este mai eficient decît o fotocelulă. Aceasta este mult mai folositoare în domeniul vizibil şi ultraviolet. Toate componentele optice trebuie să fie transparente pentru domeniul studiat. În acest scop, pentru realizarea pieselor optice se folosesc diferite substanţe, în funcţie de domeniul respectiv.

Aparatul poate fi împărţit într-o serie de componente. Acestea sînt: (a) sursa de radiaţie; (b) monocromatorul; (c) cuva probei şi (d) detectorul. Pentru un instrument de absorbţie sursa şi porţiunea în care se află proba sînt separate aşa cum se arată în figura 17.9, *a*. Spre deosebire de acesta, un instrument de emisie combină sursa şi proba într-o singură unitate, aşa cum se arată în fig. 17.9 *b*.

Într-o măsurătoare de absorbţie, semnalul este raportul dintre P, radiaţia monocromatică transmisă şi P_0, radiaţia incidentă, în timp ce în cazul emisiei se măsoară intensitatea radiaţiei emise.

Surse. Pentru spectrometrele de absorbţie, sursa trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: în primul rînd semnalul emis (P_0) trebuie să fie o radiaţie continuă în domeniul studiat şi în al doilea rînd, semnalul trebuie să fie stabil. Sursa trebuie să emită un semnal măsurabil în domeniul studiat. Ideal este ca sursa să dea o intensitate uniformă pe întreg domeniul.

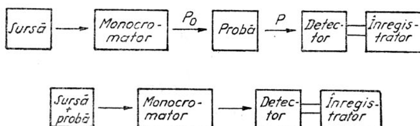


Fig. 17-9. Schemă bloc pentru un spectrometru: *a* — spectrometru de absorbţie; *b* — spectrometru de emisie.

Din păcate nu se poate găsi o astfel de sursă, astfel că, trebuie luate măsuri pentru a permite schimbările de intensitate prin plasarea unei pene absorbante sau a unei diafragme tip iris în calea radiației. Scopul acestor dispozitive este de a se controla răspunsul liniar al detectorului în tot domeniul spectral. O altă metodă de variație a intensității sursei constă în modificarea puterii sursei, pe măsură ce este explorat domeniul studiat.

Monocromatorul. Monocromatorul este utilizat pentru a separa radiația policromatică într-o formă monocromatică adecvată. O radiație monocromatică prezintă cîteva avantaje importante. În primul rînd, legea lui Beer se bazează pe o radiație monocromatică. Așadar, dacă aparatul folosește o radiație monocromatică se anticipează o corelație strînsă cu legea lui Beer. Alte avantaje sînt că sensibilitatea măsurătorii este mărită, iar interferențele datorate compușilor contrari sînt micșorate.

Monocromatorul este compus din: (1) lentilă de focalizare, (2) fantă de intrare, (3) dispozitiv de dispersie și (4) fantă de ieșire.

Dispozitivul de dispersare controlează caracterul monocromatic al radiației incidente. În fig. 17.10 se ilustrează conversia radiației policromatice în radiație monocromatică. Dispozitivele de dispersie folosite sînt: prismele și rețelele. Există monocromatori care folosesc și filtre cum sînt cele din sticlă colorată, filtrele de interferență și filtrele compuse dintr-o soluție. În acest caz, dispozitivele produc transmisia unei lungimi de undă dintr-o bandă spectrală relativ largă, care poate fi redusă, prin utilizarea unei combinații de filtre. Dezavantajul acestor dispozitive constă în faptul că adeseori o parte din energie este absorbită și reflectată de către filtre. În acest fel, intensitatea fasciculului radiant este redusă.

Pentru producerea unei radiații monocromatice, cele mai uzuale metode folosesc prisme și rețele. Lumina albă este separată de prisme, în componentele sale prin intermediul refracției. Acest lucru este ilustrat în fig. 17.11 *a*. Separarea lungimii de undă se bazează pe schimbarea indicelui de refracție al materialului prismei, în funcție de lungimea de undă. Astfel, dispersia unei

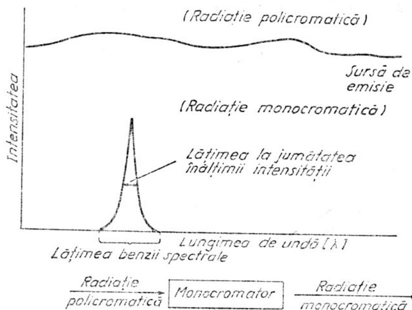


Fig. 17-10. Comparație între radiația monocromatică și radiația policromatică. Radiația policromatică este radiația incidentă care intră în monocromator, iar radiația monocromatică este energia transmisă de către monocromator (vezi diagrama bloc).

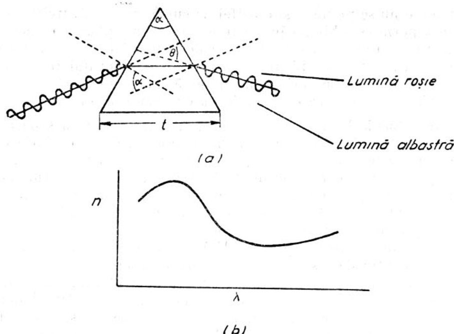


Fig. 17-11. Interacțiunea unei prisme cu radiația:
a — refracția radiației de către o prismă, unde α este unghiul de refracție al prismei și θ este unghiul de refracție;
b — modificarea indicelui de refracție în funcție de lungimea de undă.

anumite lungimi de undă nu este liniară. Separarea dintre două lungimi de undă aflate la o energie mai înaltă este mai mică decît pentru două lungimi de undă de energie mai scăzută (vezi fig. 17.11 *b*).

Rețelele sînt realizate prin tăierea unor striuri în plăci cu proprietăți de transmisie sau de reflexie. O suprafață tipică are între 2 500 și 60 000-linii/inch (circa 1 000 —24 000 linii/cm). Rețelele lucrează pe principiul inter-

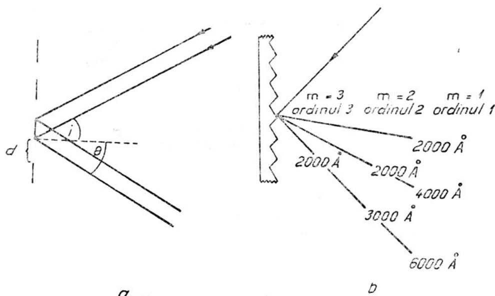


Fig. 17-12. Difracția radiației de către o rețea:
a — difracția radiației unde d este mărimea ochiului rețelei; i — este unghiul incident și θ este unghiul de difracție; b — ordinele diferite observate în difracție.

Tabelul 17.3. **Materiale pentru celule și prisme**

Materialul	Domeniul lungimii de undă
	Ultraviolet vizibil
SiO_2	200 nm—4 μm
Sticlă moale	350 nm—2,5 μm
Pyrex	300 nm—2,5 μm
Vycor	280 nm—2,5 μm
	Infraroșu[a]
NaCl (rocă)	15 μm
KBr	27 μm
Irtran-2[b]	14 μm
Cristal de cuarț	4 μm
KCl	20 μm
TlBr—TlCl	30 μm

[a] Lungimea de undă maximă care este transmisă.
[b] O serie de materiale sintetice dintre care unele sînt rezistente la soluții apoase.

ferenței constructive și distructive a radiației (vezi fig. 17.12). Unul din principalele avantaje ale rețelelor este că asigură o dispersie liniară în funcție de λ.

Aparatele cu prisme sau rețele au două avantaje principale față de cele cu filtre. Primele pot fi folosite pentru a explora un întreg spectru de absorbție, al doilea tip fiind folosit pentru a măsura absorbția unei singure lungimi de undă.

Al doilea avantaj este că, aparatele cu prismă sau rețele, datorită rezoluției mai mari, vor asigura mai multe detalii în spectru și un răspuns de absorbanță liniar într-un domeniu de concentrație mai larg.

Cuvele pentru probă. Cuvele pentru probă trebuie să satisfacă două condiții principale. În primul rînd trebuie să fie confecționate din substanțe transparente în domeniul lungimii de undă analizate. În al doilea rînd, grosimea lor trebuie să fie reproductibilă sau să fie concepute astfel încît, grosimea lor să poată fi determinată cu ușurință. În tabelul 17.3 sînt prezentate cîteva dintre materialele folosite pentru cuve și domeniul lor de transparență. Și alte piese optice ale aparatului, ca de exemplu lentilele, trebuie să fie confecționate din materiale transparente.

În fig. 17.13 sînt prezentate mai multe tipuri constructive de cuve folosite pentru observarea spectrelor de absorbție în domeniile ultraviolet, vizibil și infraroșu. Fiecare cuvă pentru probă este concepută pentru un scop specific. De exemplu, cuva din fig. 17.3 *a* este utilizată pentru obținerea spectrelor soluțiilor în domeniul ultraviolet-vizibil. Această cuvă corespunde unei lungimi a drumului parcurs de radiație de 1 cm, iar materialul din care este confecționată determină domeniul lungimii de undă care este transmisă. Pentru domeniul ultraviolet-vizibil, cuvele sînt confecționate, în mod obișnuit din cuarț. Dacă se folosește sticla, cuva se poate utiliza numai în domeniul vizibil.

Spectrometrele simple utilizează, în general, cuve de forma unei eprubete. Deoarece suprafața este curbată și neomogenă, ținîndu-se cont de grosimea pereților, va avea loc o refracție a unei părți din radiația incidentă. Astfel, așezarea cuvei în dispozitivul de prindere în poziții diferite, va produce absorbanțe diferite. De aceea, pentru fiecare măsurătoare cuva trebuie așezată în aparat orientată în același fel.

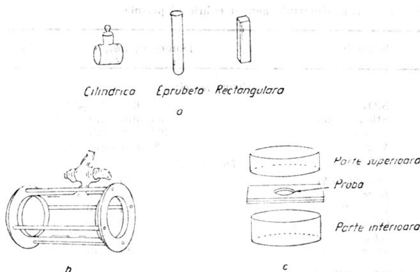


Fig. 17-13. Celule utilizate în spectroscopia de absorbție; (*a*) celule pentru ultraviolet vizibil; (*b*) celule pentru gaze, în domeniul infraroșu; (c) pelete de KBr.

Cuvele pentru gaze sînt caracterizate în general prin lungimi mari ale drumului parcurs de raze. În fig. 17.13 *b* este prezentată o cuvă pentru probe gazoase folosită în infraroșu, toate fețele cuvei fiind realizate din clorură de sodiu (sare gemă).

În domeniul infraroșu se pot folosi și probe solide pregătite în mod special. De exemplu, proba solidă este amestecată în mod omogen cu KBr și presată într-o peletă (fig. 17.13 *c*).

Prelevarea probelor pentru analize cantitative în infraroșu este mult mai dificilă decît pentru domeniile ultraviolet și vizibil datorită dificultății controlului grosimii probei și stării sale fizice.

Conform legii lui Beer, absorbanța este direct proporțională cu grosimea stratului absorbant. Aceasta înseamnă că pentru a putea aplica legea lui Beer la măsurătorile în infraroșu, lungimea drumului parcurs de radiație trebuie să fie cunoscută cu precizie sau trebuie să fie reproductibilă. Reproductibilitatea este foarte importantă în cazul standardizării.

Proba analizată poate să fie solidă, lichidă sau gazoasă. Cel mai ușor sînt manipulate cele lichide și gazoase. O probă de lichid poate fi folosită în stare pură sau introdusă într-o soluție. Atunci cînd proba este introdusă într-o cuvă, în care cele două ferestre de NaCl sînt separate printr-un distanțier, problema lungimii drumului parcurs de radiație nu mai prezintă o importanță deosebită. În acest caz, se poate măsura lungimea distanțierului sau distanța dintre cele două ferestre. Trebuie să se țină seama, totuși, de faptul că, din punct de vedere optic ferestrele de NaCl trebuie să fie plane. Dacă măsurarea distanței dintre cele două ferestre devine o practică de rutină, acest lucru poate influența asupra planeității lor. În plus, vaporii de apă din aer, din probă, manipularea și curățirea cuvei pot provoca corodarea ferestrelor de NaCl, influențîndu-se astfel lungimea drumului parcurs de radiație.

Dacă toate operațiile sînt executate cu atenție, se poate considera, totuși, că lungimea drumului parcurs de radiație este reproductibilă.

Gazele sînt manipulate în cuve de tipul celor prezentate în fig. 17.13 *b*. În acest caz, lungimea drumului parcurs de radiație este reproductibilă și se poate ușor controla.

Probele solide ridică mai multe probleme. Dacă pot fi dizolvate, soluția rezultată se poate introduce în cuvele folosite pentru probele lichide. Singura dificultate este că solventul nu trebuie să aibă vîrfuri de absorbanță în domeniul de absorbție al probei solide. Dacă proba nu poate fi dizolvată, se pot folosi alte tehnici, ca, de exemplu, peletizarea menționată mai înainte. În acest caz, un amestec intim de KBr-probă solidă este presat într-o matriță de oțel inoxidabil la o presiune de 140—210 MPa pe o presă hidraulică. Peleta obținută trebuie să fie transparentă. Adeseori, spectrele obținute prezintă anomalii datorate în special curățirii insuficiente a presei sau unei schimbări în structura probei apărute datorită presării sau sfărîmării acesteia. Dimensiunile peletei pot fi măsurate cu ușurință, în schimb este dificil să se obțină o grosime de peletă reproductibilă.

O altă metodă folosită constă în următoarele operații. Pe o placă de NaCl se pun cîteva miligrame de substanță solidă și se adaugă apoi una sau două picături de ulei mineral. Se plasează deasupra altă placă de NaCl, realizîndu-se un fel de sandviș. Amestecul este, astfel, întins între cele două lamele care sînt apoi frecate una de alta pînă cînd se obține un „sandviș" transparent. În acest caz, este foarte greu de măsurat grosimea filmului format. De asemenea, grosimea acestuia nu este reproductibilă. Pentru a obține un spectru foarte bun este de dorit ca cristalul să fie sfărîmat complet în părți individuale, acest lucru trebuind să fie realizat prin tehnica de prelevare a probelor.

Ferestrele celulelor în care se introduce proba pot fi executate, în afară de NaCl și din alte materiale, așa cum se vede și din tabelul 17.3.

Detectorii. Pentru detectare se folosesc în mod obișnuit fotomultiplicatoare, plăci fotografice, termocuple și celule fotoelectrice. Fiecare dintre acestea se folosește într-un anumit domeniu al spectrului electromagnetic.

Fotomultiplicatoarele lucrează pe principiul amplificării fotonilor. Fotonul lovește un fotocatod provocînd o emisie de electroni care este multiplicată prin lovirea unei serii de anozi, rezultatul fiind o multiplicare electronică (fig. 17.14).

În acest fel, energia radiantă este transformată în energie electrică care poate fi măsurată cu ușurință cu ajutorul echipamentului electronic. Detectorul este foarte sensibil și are un răspuns rapid la radiațiile din domeniul spectral cuprins între 1 000 Å și 12 000 Å.

Plăcile și filmele fotografice au un avantaj specific deoarece pot integra energia radiantă într-o perioadă de timp. Pentru folosirea acestui tip de detector este necesar și echipamentul adecvat pentru developarea plăcilor și filmelor.

Termocuplul este utilizat în principal în domeniul infraroșu, lucrînd pe baza detectării de căldură. Majoritatea instrumentelor folosite în infraroșu utilizează termocuple, deoarece nici plăcile sau filmele fotografice, nici fotomultiplicatoarele nu sînt eficiente în acest domeniu.

Celulele fotoelectrice, cum ar fi celula cu strat de barieră sau celula de PbS, lucrează pe principiul creșterii con-

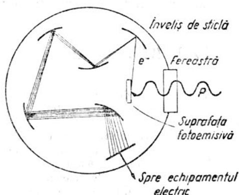


Fig. 17-14. Detector fotomultiplicator.

Tabelul 17.4. **Mijloace de detectare pentru radiații electromagnetice**

Domeniul	Mijlocul de detectare	Observații
UV vizibil	Celulă fotoemisivă (sau fotocelulă)	Utilă în domeniul de la 200 nm la 1 μm, sensibilitatea depinde de metalul alcalin utilizat, poate fi deteriorată de radiația de înaltă intensitate
	Celulă fotomultiplicatoare	Similară cu fotocelula, cu excepția amplificării mai mari realizată în tub prin gruparea anod-dinod
	Celulă fotovoltaică	Utilă în domeniul 400—800 nm, robustă, mai puțin la oboseală
	Plăci și filme fotografice	Necesită o developare chimică, proprietățile depind de emulsie
	Ochiul omenesc	Nu este prea sensibil, domeniul de răspuns variază, dar uzual se situează la circa 400—750 nm
IR apropiat	Celulă fotoconductivă	Semiconductor de PbS sau PbSe, utilizat în domeniul 0,7—3,3 μm
	Termocuplu	Sensibilitate foarte neselectivă în domeniul 0,8—40 μm
	Bolometru	Rezistență sau termistor făcînd parte dintr-o punte Wheatstone, sensibilitate foarte neselectivă în domeniul 0,8—40 μm
	Celulă pneumatică (sau celulă Golay)	Bazată pe energia totală care acționează asupra detectorului, flexibilă și foarte sensibilă, utilă în domeniul 0,8—1 000 μm

ducției datorită energiei radiante ricoșate. Acest tip de detector este utilizat în domeniile vizibil, infraroșu apropiat și infraroșu.

Detectoarele pot fi clasificate în detectare de căldură (termocuplu, termistor, pilă termoelectrică, detector Golay) și în detectoare de fotoni (fotomultiplicator, celula cu strat de barieră, celula de PbS, plăci și filme fotografice). Principalele condiții pe care trebuie să le îndeplinească detectoarele sînt: să prezinte un răspuns în domeniul studiat și să fie stabile. În tabelul 17.4 sînt prezentate detectoarele obișnuite, domeniile de aplicare și limitele lor.

Aparatele se fabrică într-o gamă largă de tipuri avînd diferite caracteristici suplimentare ca: sursă de radiație dublă, posibilitate de înregistrare, explorare automată, domeniu de lungimi de undă mărit, fantă de lărgime variabilă, aparatură optică interșanjabilă, echipament electronic stabil și liniar, siguranță în exploatare mărită etc. Toate aceste caracteristici suplimentare conduc, desigur, la o mărire a costului aparatului.

17.4. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt domeniile spectrului electromagnetic și pentru ce sînt ele utilizate?
2. Să se descrie trei metode prin care se poate exprima o poziție din spectrul electromagnetic.
3. Care este diferența între emisia și absorbția radiației?
4. Care este diferența între spectrul atomic și cel molecular?
5. Să se enunțe legea lui Beer și să se definească toți termenii folosiți.
6. Care sînt relațiile de legătură între P/P_0, T, $T\,\%$ și A?
7. Care sînt diferitele metode de prezentare a unui spectru?
8. Care sînt cauzele deviațiilor de la legea lui Beer?
9. Să se descrie componentele unui spectrometru și modul de utilizare al fiecăruia.
10. Prin ce diferă acțiunea unei prisme față de o rețea?

17.5. PROBLEME

1. Să se transforme următoarele date în unități de lungime de undă (λ), în nm:
a*. 6 000 Å; b) 6,32 μm; c) 70,1 kcal/mol; d) 1 cm; e) 3,2 eV/moleculă; f) 73,0 ergi/moleculă; g) 90,0 cal/mol; h*) 30 000 Hz; i) 7 200 Å; j) 0,3 keV/moleculă; k) 60 000 cm^{-1}.

2. Să se transforme următoarele date în unități de energie, în calorii:
a*) 7,9 eV/moleculă; b) 80 000 Hz; c) 105 ergi/mol; d*) 0,70 kcal/mol; e) 1,5 cm; f) 5 200 Å; g) 9,0 keV/moleculă; h) 300 cm^{-1}.

3. Sodiul emite linii la 590 nm și 3 300 Å. Să se calculeze energia fiecărei tranziții, în eV/moleculă.

4*. Să se transforme datele din problema nr. 1, în unități de frecvență, în Hz.

5. Să se transforme următoarele valori de absorbanță, în T%:
a*) 0,21; b) 0,65; c) 0,78; d) 0,04; *e) 1,21; f) 1,75; g) 0,001; h) 1,9.

6. Să se transforme următoarele valori de T%, în A:
a*) 32%; b) 5,4%; c) 72%; d*) 52%; e) 0,01%.

7. Să se calculeze absorbanța următoarelor soluții:
a*) soluție $1,03 \times 10^{-3}$ M; ε=720; lungimea drumului parcurs de radiație=1,0 cm;
b) soluție 16,0 M; ε=2,0; lungimea drumului parcurs de radiație=0,1 cm;
c) soluție $3,2 \times 10^{-5}$ M; ε=30 000; lungimea drumului parcurs=1,0 cm.

8. Să se calculeze absorbtivitatea molară a următoarelor soluții:
a*) A=0,71; concentrația=$1,1 \times 10^{-4}$ M; lungimea drumului parcurs=1,0 cm.
b) A=0,53; concentrația=$4,5 \times 10^{-1}$ M; lungimea drumului parcurs=10,0 cm;
c) A=1,2; concentrația=4,7 g/litru; lungimea drumului parcurs=1,0 cm; masa moleculară a solutului=120;
d) A=0,45; concentrația=3,1 mg/ml; lungimea drumului parcurs=2,0 cm; masa moleculară a solutului=73.

9. O soluție conținînd 0,701 mg de solut per 100 ml de solvent dă o transmitanță procentuală de 40%, într-o celulă de 1,00 cm:
a*) Care este absorbanța soluției?
b) Care ar fi absorbanța și T%, dacă s-ar utiliza o celulă de 2,00 cm?
c) Care ar fi absorbanța și T%, dacă soluția ar conține 0,420 mg de solut per 100,0 ml de solvent?

10*. Folosind seriile de date spectrale din fig. 17.7, să se calculeze concentrația solutului în solvent presupunînd că lungimea drumului parcurs de radiație este de 1,0 cm. (Se sugerează folosirea diagramelor I și III).

---

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrșitul cărții.

18.
ANALIZE CALITATIVE ÎN ULTRAVIOLET, VIZIBIL ŞI INFRAROŞU

18.1. INTRODUCERE

Spectroscopia este utilizată pentru analiza materialelor necunoscute în stare pură sau impură. Prin măsurătorile efectuate se poate stabili prezența sau absența diferitelor elemente și grupuri funcționale sau se pot obține informații asupra structurii probei. Deși metodele spectroscopice au o mare valoare practică, pentru a fi confirmate caracteristicile structurale ale moleculei, trebuie să fie folosite anumite tehnici adiționale.

Identificarea se face pe baza faptului că spectrul de absorbție prezintă un număr de benzi de absorbție caracteristice unor unități structurale din moleculă. De exemplu, absorbția observată în ultraviolet și infraroșu pentru grupul carbonil în acetonă este la aceeași lungime de undă cu absorbția observată pentru carbonil în dietilcetonă. În mod similar, localizarea absorbției în infraroșu pentru grupul hidroxil în metanol, etanol și propanol este aceeași.

Această constanță în modul de apariție a benzilor datorată unei structuri specifice grupului analizat, denotă că fiecare grup are o frecvență caracteristică. Aceste frecvențe au fost stabilite pe baza unor observații experimentale repetate, din informațiile de natură fizică sau prin relații empirice. În ultimul timp, frecvențele sînt stabilite și prin calcul.

În general, procesul interpretativ se face comparînd poziția de absorbție (lungimea de undă), intensitatea (ε) absorbției și apariția de noi benzi în spectru (datorate influenței unui grup structural asupra altuia), cu cele deja atribuite altor grupuri analizate. Procedeul este, în principiu, același cu analiza spectrelor complicate.

18.2. SPECTRE ELECTRONICE. COMPUŞI ORGANICI

Spectrul obținut pentru o moleculă organică simplă aflată în stare gazoasă constă, așa cum s-a descris în capitolul 17, din vîrfuri înguste. Fiecare vîrf reprezintă o tranziție de la nivelele de vibrație și de rotație, din starea electronică normală, la o combinație corespondentă din starea de excitație. Dacă stările de vibrație și de rotație ar fi fost absente, s-ar fi găsit o singură linie discretă corespunzătoare fiecărei tranziții din stările electronice posibile. Pe măsură ce compușii devin mai complecşi este posibilă o creștere a numărului de tranziție între nivelele de vibrație și de rotație a două stări electronice. Aceasta are ca rezultat net faptul că, maximele înguste sînt înghesuite mai strîns și conduc la lărgirea benzilor de absorbție. Același rezultat se observă și cînd vaporii sînt dizolvați în solvent.

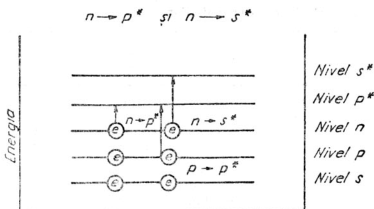


Fig. 18-1. Schema nivelelor de energie simple pentru o moleculă organică. Tranzițiile au loc atunci cînd un electron este promovat de pe o orbită completă pe o orbită incompletă.

Tranzițiile. Tranzițiile electronice din moleculele organice implică, în marea majoritate a cazurilor, tranzițiile electronilor *s*, *n* și *p*. În figura 18.1 este prezentată o diagramă de energie simplificată ilustrînd aceste tranziții.

Electronii *s* sînt fixați în legături *s*. Un exemplu tipic îl reprezintă legătura de valență simplă dintre doi atomi de carbon, în cazul hidrocarburilor saturate. Electronii *s* sînt strîns legați și energia radiațiilor domeniului ultraviolet sau vizibil nu este capabilă să învingă această atracție.

Electronii *n* nu sînt electroni de legătură și se găsesc în atomii de N, O, halogeni și S. Ei nu sînt atît de strîns legați ca electronii *s*. În acest caz, energia radiațiilor din domeniul ultraviolet și vizibil este suficientă pentru a face să aibă loc procesul de excitație.

Electronii *n* pot suferi două feluri de tranziție $n \rightarrow p^*$ și $n \rightarrow s^*$. În primul caz, un electron *n* este avansat la o stare de electron p^* excitat, iar în al doilea caz este avansat la o stare de electron s^* excitat. Absorbția, deși are loc la o lungime de undă mai mare decît în cazul hidrocarburilor saturate, se produce sub 200 nm. Eterii, tioeterii, bisulfurile, halogenurile alchilice și aminele alchilice posedă electroni-*n* și sînt clasificate ca fiind transparente în domeniul ultraviolet.

O legătură nesaturată conține patru electroni, dintre care doi sînt electroni *p* și doi sînt electroni *s*. Dintre tipurile de electroni existente în moleculă, cel mai ușor de excitat sînt electronii *p*. În general, tranziția unui electron *p* are ca rezultat o absorbție în domeniul ultraviolet sau vizibil. Ca exemple tipice sînt benzenul, etilena și grupul carbonil pentru care tranziția este descrisă folosind notația $p - p^*$.

Cromoforii. Atunci cînd un compus organic absoarbe o radiație ultravioletă sau vizibilă, cele mai importante caracteristici spectrale sînt poziția benzii de absorbție (λ_{max}) și intensitatea sa (ε).

Pe lîngă faptul că λ_{max} are o semnificație calitativă, ea reprezintă și o măsură a energiei necesare pentru tranziție. Pe de altă parte, intensitatea folosită pentru analiza cantitativă, depinde foarte mult de polaritatea stării de excitație și de probabilitatea ca tranziția să aibă loc după o interacțiune între sistemul electronic și energia radiantă.

Pentru ca aceste măsurători să fie transformate în informații semnificative pentru chimistul analist, grupurile organice care suferă o tranziție

Tabelul 18.1. **Date privind absorbția cromoforilor**

Grupul cromoforic	Sistemul	Exemple	λ_{max} (nm)	ε_{max} [a]	Solvent
Etilenă	$RCH{=}CHR$	Etilenă	193	10,000	Vapori
Acetilenă	$RC{\equiv}CR$	Acetilenă	173	6,000	Vapori
Carbonil	$RR_1C{=}O$	Acetonă	188	900	*n*-Hexan
Carbonil	$RHC{=}O$	Acetaldehidă	293,4	11,8	Alcool
Carboxil	$RCOOH$	Acid acetic	204	60	Apă
Amido	$RCONH_2$	Acetamidă	208		
Nitril	$RC{\equiv}N$	Acetonitril	160		
Azo	$RN{=}NR$	Azometan	347	4,5	
Nitrozo	$RN{=}O$	Nitrozobutan	300	100	Eter
			665	30	
Nitro	RNO_2	Nitrometan	271	18,6	Alcool
Nitrat	$RONO_2$	Nitrat de etil	270	12	Dioxan
Nitrit	$RONO$	Nitril de amil	356,5	56	Eter de petrol

[a] ε este definit ca absorbtivitate molară la absorbția maximă, λ_{max}.

de tipul $n \rightarrow p^*$ și $p \rightarrow p^*$ sînt denumite grupuri cromofore sau cromofori. Ele sînt grupuri de excitație colorate. Molecula care conține un cromofor se numește cromogen.

În tabelul 18.1 sînt prezentate o serie de date pentru cei mai simpli compuși, care conțin un singur grup cromoforic.

Nu toți cromoforii prezintă o absorbție puternică și nu toți au o capacitate de absorbție atît în ultraviolet cît și în vizibil. Tipul solventului utilizat poate influența lungimea de undă și intensitatea absorbției. În tabelul 18.2 este dată terminologia utilizată în descrierea schimbărilor spectrale.

Trebuie să se noteze că din tabelul 18.1 lipsesc grupările hidroxil, amino și halogen. În practică s-a determinat că, aceste grupări, denumite grupări auxocromice sau auxocromi vor provoca modificări în maximele de absorbție și în intensitatea unui cromofor. Poziția cromoforului aflat în legătură cu auxocromul este foarte importantă. De exemplu, modificările spectrale sînt observate numai dacă auxocromul (grupul conține un heteroatom avînd electroni *n*) este atașat direct de un cromofor, rezultînd o conjugare de tipul *n-p*.

Cromofori multipli. Un compus care are două grupări etilenice, bine separate una față de alta, se va comporta, din punct de vedere chimic, ca și cum nesaturația ar fi complet independentă de ele. Acest caz, poate fi exemplificat prin 1, 5 hexadienă. Dacă această dienă ($CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$) este făcută să reacționeze cu Br_2, acesta va adiționa ambele legături duble.

Tabelul 18.2. **Terminologia utilizată pentru modificările spectrale**

Termenul	Definiția
Batocrom	Lungimea de undă se modifică spre o lungime de undă mai mare sau spre o energie mai scăzută
Hipsocrom	Lungimea de undă se modifică spre o lungime de undă mai scurtă sau spre o energie mai înaltă
Hipercrom	Intensitatea absorbției crește
Hipocrom	Intensitatea absorbției scade

Dacă s-ar utiliza o propilenă, reacţia ar fi aproape aceeaşi, diferenţa constînd în faptul că, hexadiena este capabilă să adiţioneze de două ori mai mult Br_2.

Aceeaşi observaţie este făcută şi cînd compuşii sînt examinaţi cu mijloace optice. Pentru dienă, absorbţia are loc la aceeaşi lungime de undă ca şi pentru propenă, dar în cazul dienei, intensitatea absorbţiei este mai mare faţă de propenă. În general, dacă în acelaşi cromogen există doi sau mai mulţi cromofori, spectrul obţinut va reprezenta o însumare a spectrelor fiecărui cromofor. Acesta este cazul în care cromoforii sînt separaţi prin două sau mai multe legături simple.

Din punct de vedere chimic, comportarea unui compus în care cele două grupări nesaturate sînt separate printr-o singură legătură simplă, cum ar fi 1, 3-butadiena, $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$, este foarte diferită de cea a 1, 5-hexadienei. În cazul butadienei, bromul, Br_2, este adiţionat la poziţiile 1, 4 şi 1, 2, produsul predominant obţinîndu-se pentru primul caz. În esenţă, în sistemul cu legături duble conjugate electronii *p* sînt împrăştiaţi în jurul a cel puţin patru centre atomice.

Aşadar, nu trebuie să ne surprindă faptul că sînt afectate, de asemenea, şi proprietăţile optice. Cînd două grupări cromofore sînt conjugate ca în cazul 1, 3-butadienei, tranziţia *p-p** suferă o schimbare batocromică de 15—45 nm. Etilena are absorbţia la 193 nm, în timp ce 1, 3-butadiena prezintă un maxim mai intens la 217 nm. Dacă în moleculă se introduc mai multe legături duble conjugate, absorbţia este mutată la lungimi de undă şi mai

Tabelul 18.3. **Alte sisteme cromofore conjugate**

Cromoforul	Exemplu	λ_{max} (nm)	ε_{max}	Solvent
>C=C—C=C<	Butadienă	217	20,900	Hexan
>C=C—C≡C—	Vinilacetilenă	219 228	7,600 7,800	Hexan
>C=C—C=O	Crotonaldehidă	218 320	18,000 30	Etanol
—C—C=C—C(=O)—C—	3-Penten-2-onă	224 314	9,750 38	Etanol
—C≡C—C=O	1-Hexan-3-onă	214 308	4,500 20	Etanol
>C=C—CO₂H	Acid *cis*-crotonic	206 242	13,500 250	Etanol
—C≡C—CO₂H	Acid *n*-butilpropiolic	210	6,000	Etanol
>C=C—C=N—	*N*-*n*-butilcrotonaldimidă	219	25,000	Hexan
>C=C—C≡N	Metacrilonitril	215	680	Etanol
>C=C—NO₂	1-Nitro-1-propen	229 235	9,400 9,800	Etanol

mari. Conjugarea este posibilă și cu alt cromofor sau cu doi cromofori diferiţi, separaţi printr-o legătură simplă. În tabelul 18.3 sînt date alte exemple de sisteme cromoforice cu legături duble conjugate.

Sisteme aromatice. La prima vedere, sistemele aromatice pot fi clasificate în aceeași categorie cu celelalte sisteme cu legături duble conjugate. Spectrul observat prezintă totuși mici diferenţe. De exemplu, atunci cînd se folosește ca solvent ciclohexanul, benzenul are o absorbţie puternică la 198 nm (ε_{max} = =8 000) și destul de slabă la 255 nm (ε_{max}=230) (vezi fig. 17.3). Pentru valoarea de 255 nm, banda de absorbţie este foarte largă extinzîndu-se de la 230 la 270 nm și constă dintr-o serie de vîrfuri multiple sau dintr-o structură fină. Aceste vîrfuri sînt rezultatul subnivelelor și influenţei acestora asupra tranziţiilor electronice ($p \rightarrow p^*$).

Pe măsură ce benzenul este înlocuit cu o grupare funcţională simplă, asupra spectrului se pot observa trei efecte. În primul rînd, se pierd detaliile din structura fină a benzii. În al doilea rînd, se mărește intensitatea absorbţiei, iar în al treilea rînd are loc o schimbare batocromică.

În unele cazuri, efectul total al înlocuirii este foarte mare, deoarece grupările adiţionate sînt implicate în legături duble conjugate *n-p* cu ciclul benzenic. Din aceste grupări, ca exemple pot fi menţionate grupurile —OH, NH_2, $-NO_2$ și —CHO. Alte grupări ca cele halogene și $-CH_3$ provoacă efecte auxocromice.

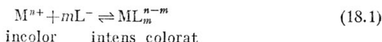
Pentru naftalină, antracen și alte poliaromatice ne putem aștepta la același tip de absorbţie. Totuși, pe măsură ce crește numărul ciclurilor, cresc și numărul legăturilor duble conjugate și absorbţia are loc la lungimi de undă mai mari.

Mulţi compuși heterociclici pot prezenta o absorbţie în domeniul ultraviolet. Adiţionarea grupărilor funcţionale va cauza modificări ale lui λ_{max}, la fel ca și în cazul derivaţilor de benzen substituiţi.

18.3. SPECTRE ANORGANICE

Multe substanţe anorganice sînt transparente faţă de radiaţiile din domeniile ultraviolet și vizibil. Totuși, prin utilizarea unor liganzi adecvaţi, multe din aceste substanţe anorganice pot fi transformate în complecși care nu vor mai fi transparenţi în domeniul ultraviolet-vizibil. Această proprietate, pe care o au unii complecși, permite chimistului analist să analizeze ionii aflaţi numai ca urme într-o multitudine de sisteme.

Formarea complexului poate fi descrisă ca o tendinţă a ionilor metalici și a liganzilor de a se lega într-un mod în care este îndeplinită sfera de coordinare a unui anumit ion (vezi cap. 15). Prin utilizarea unor liganzi și a unor ioni metalici specifici se obţin soluţii intens colorate, echilibrul fiind descris prin:



$$M^{n+} + mL^- \rightleftharpoons ML_m^{n-m} \qquad (18.1)$$

incolor intens colorat

Spectrul de absorbţie al unui complex are, în general ca origine trei tipuri de tranziţii:

1. Excitaţia din ligand
2. Excitaţia ionului metalic
3. Excitaţia prin transferul sarcinii

În cele ce urmează va fi discutat fiecare tip de tranziţie.

Excitația din ligand. Deoarece majoritatea liganzilor sînt constituiți din molecule organice, în acest caz se poate aplica discuția făcută pentru spectrele moleculelor organice. În domeniul ultraviolet-vizibil al spectrului electromagnetic pot fi observate tranziții de tipul $n \rightarrow p^*$, $n \rightarrow s^*$, $p \rightarrow p^*$ și $s \rightarrow s^*$. După complexare, ne putem aștepta să apară schimbări în lungimea de undă a absorbției maxime și în absorbtivitatea molară. Deși în majoritatea cazurilor sînt slabe, aceste schimbări pot fi observate și sînt similare cu modificările datorate protonării ligandului.

Excitația ionilor metalici. Atunci cînd un ion metalic este legat de un ligand, ne putem aștepta să se modifice nivelele de energie ale ionului metalic. Aceste tranziții, care au în mod normal o absorbtivitate molară de la 1 la 100, nu sînt utilizate în chimia analitică cantitativă. Aceste benzi de absorbție pot fi utilizate totuși pentru elucidarea structurilor observate.

Tranziția prin transferul sarcinii. Tranziția de acest tip poate fi descrisă ca o mișcare a unui electron în interiorul complexului, de la ligand la metal sau de la metal la ligand.

În mod frecvent, culoarea intensă a complexului este rezultatul unei tranziții prin transferul sarcinii. Această culoare intensă a complexului are o mare valoare pentru chimistul analist, la determinarea ionilor aflați în cantități infime. La originea benzilor de transfer ale sarcinii stau următoarele tipuri de tranziții:

1. Trecerea unui electron de pe orbitele de legătură *s* pe orbitele neocupate ale ionului metalic.

2. Trecerea unui electron de pe nivelele *p* ale ligandului pe orbitele neocupate ale ionului metalic.

3. Trecerea electronilor de legătură *s* pe orbitele neocupate *p* ale ligandului.

Tranzițiile prin transfer de sarcină sînt foarte intense ($\varepsilon = 10^4 - 10^5$) și sînt găsite în domeniul ultraviolet și vizibil. Poziția lungimii de undă a maximului de absorbție este determinată de ușurința cu care electronul își poate executa tranziția. Cu alte cuvinte, energia de absorbție este în funcție de cît de ușor sînt oxidați sau reduși ligandul și ionul metalic. În mod normal, tranziția are loc atunci cînd ionul metalic este redus și ligandul este oxidat. Totuși, se poate observa și fenomenul invers, atunci cînd un ion metalic aflat la o stare de oxidare scăzută este complexat cu un ligand avînd o mare afinitate pentru electroni, cum ar fi complexul Fe(II)-fenantrolină.

Pentru creșterea sensibilității unui agent de complexare organic este necesar să se mărească absorbtivitatea molară. Așa cum s-a arătat în paragrafele anterioare, acest fapt este realizat prin mărirea numărului de centre de conjugare în ligand. Pe măsură ce se mărește numărul conjugărilor, crește posibilitatea de apariție a tranzițiilor prin transfer de sarcină.

Acest lucru este ilustrat în tabelul 18.4 în care sînt comparate caracteristicile spectrale ale complecșilor Cu(I)-neocuproină, Cu(I)-batocuproină și Cu(I)-1, 10 fenantrolină. Complecșii Cu(I) neocuproină și Cu(I)-1, 10 fenantrolină au caracteristici spectrale foarte similare deoarece grupul metilic substituit în ciclul fenantrolinic nu este implicat în legături chimice conjugate. Cazul opus este pentru Cu(I)-batocuproină, unde ciclurile benzenice substituite în ciclul fenantrolinic sînt implicate în legături chimice conjugate. Aceasta conduce la creșterea semnificativă a absorbtivității molare.

Tabelul 18.4. **Caracteristicile spectrale ale unor compleeşi Ca (I) — fenantrolină**

Compusul	Neocuproină	Batocuproină	1, 10-Fenantrolină
Structura	N N H_3C CH_3	N N H_3C CH-	N N
Absorbtivitatea molară	7950	14,160	7,250
Solvent	Alcool izoamilic	Alcool *n*-hexilic	Alcool *n*-octilic
λ_{max} (nm)	454	479	435

18.4. SPECTRE DE VIBRAŢIE. IDENTIFICAREA CALITATIVĂ

Domeniul infraroşu de la 2,5 la 15 µm este utilizat pentru a observa mişcările de vibraţie ale grupurilor de atomi şi ale moleculelor. Poziţiile benzilor de absorbţie în domeniul infraroşu joacă un rol la fel de important în identificarea grupurilor funcţionale şi elucidarea structurii moleculare ca şi în cazul domeniilor ultraviolet şi vizibil. Acest domeniu poate fi folosit excelent, în special pentru elucidarea structurii moleculare.

Tabelul 18.5. **Listă de control preliminar utilizată pentru interpretarea datelor spectrale în infraroşu**

Spectrul	Indicaţii
1. Absorbţie la: 2,5—3,2 µm	Compuşi O—H, N—H
Se controlează: a. 5,7—6,1	Acizi
b. 5,9—6,7	Amide (uzual două benzi)
c. 7,5—10,0	Compuşi —O—
d. circa 15,0	Amine primare (spectru larg)
2. Absorbţie clară la: 3,2—3,33 µm	Olefine, aromatice
Se controlează: a. 5,0 —6,0	Modele benzenoide (slab)
b. 5,96—6,10	Olefine
c. 6,10—6,90	Aromatice (două benzi)
d. 11,0—15,0	Aromatice (cîteva benzi foarte tari)
3. Absorbţie clară la: 3,35—3,55 µm	Alifatice
Se controlează: a. 6,7—7,0	$—CH_2—$, $—CH_3$
b. 7,1—7,4	$—CH_3$
c. 13,3—13,9	$—(CH_2)_4—$
4. Două benzi slabe la: 3,4—3,7 µm	Aldehide
Se controlează: 5,7—6,1	Aldehide şi cetone
5. Absorbţia la: 4,0—5,0 µm	Acetilene, nitrili
6. Benzi tari şi foarte clare: 5,4—5,8 µm	Esteri, halogenuri de acil (1 pic)
Se controlează: 7,5—10,0	Anhidride (2 picuri)
	Compuşi —O—
7. Benzi tari şi foarte clare la: 5,7—6,11 µm	Aldehide, cetone şi acizi
8. Benzi tari la: 7,5—10,0 µm	Compuşi —O— (Notă: se pot confunda cu benzile scheletice)
9. Benzi tari la: 11,0—15,0 µm	Aromatice, cloruri

Interpretarea corectă şi rapidă a spectrului este făcută prin compararea spectrului cu o serie de date preliminare, ca cele arătate în tabelul 18.5. Utilizînd ca ghid aceste date se pot face interpretări mult mai complicate prin comparaţie cu datele din literatură, articole şi cărţi care conţin spectre cunoscute şi prin compararea cu planşe ca cele din fig. 18.2.

Deşi adeseori este posibil ca pe baza datelor spectrale obţinute în infraroşu să se tragă concluzii în ceea ce priveşte proprietăţile structurale ale unei molecule cel mai bine este ca, în asemenea studii, să fie incluse şi alte tipuri de măsurători.

Ca metodă de lucru generală, datele obţinute prin interpretarea spectrului de infraroşu trebuie să fie confirmate şi de alte procedee. De exemplu, se pot determina cu uşurinţă unele proprietăţi fizice ca: punctul de fierbere, punctul de topire şi indicele de refracţie. În plus, se poate face o analiză a elementelor, se pot măsura spectrele de rezonanţă magnetică nucleară, spectrele de masă, diferite proprietăţi electrochimice şi se pot folosi date obţinute în ultraviolet. Pentru a cîştiga experienţă în interpretarea spectrelor de infraroşu trebuie să se facă foarte multe interpretări, astfel încît acest fapt să devină o practică de rutină.

Exemple de spectre. Din cele spuse mai înainte reiese în mod clar că pentru interpretarea structurii totale a unei molecule nu sînt suficiente numai datele obţinute prin spectroscopia în ultraviolet, vizibil şi infraroşu. Există totuşi unele caracteristici structurale care pot fi obţinute din aceste date. De asemenea, este foarte important să se cunoască „istoria" probei, întrucît acest lucru poate să dea unele date suplimentare cum ar fi de exemplu tipul moleculei analizate.

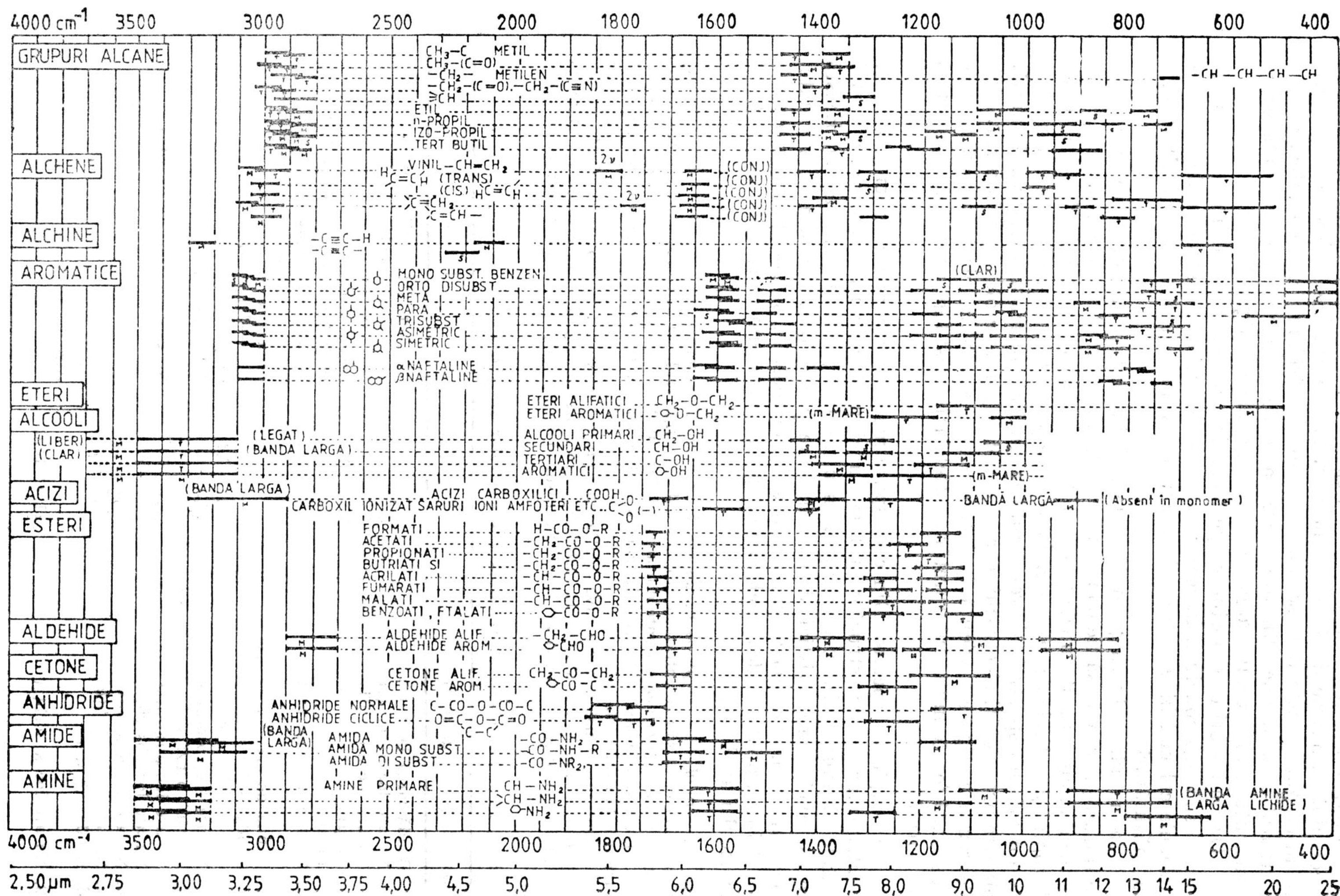
Exemplul 18.1. O probă necunoscută nu prezintă absorbţie în domeniul ultraviolet sau vizibil. Spectrul său în infraroşu este prezentat în fig. 18.3. Ce concluzii se pot trage despre structura substanţei necunoscute din aceste informaţii?

Dacă se consultă nişte liste de control preliminare, datele pot fi ordonate într-un tabel cum ar fi tabelul 18.6.

Continuînd mai departe investigaţia cu ajutorul acestor date, pot fi eliminate cîteva grupuri funcţionale ca: aldehidele, cetonele, acizii, nitrilii şi grupurile halogenate. Datorită absenţei absorbţiei în ultraviolet şi în infraroşu, molecula nu poate fi aromatică sau nesaturată.

Tabelul 18.6. **Interpretarea preliminară a spectrelor din fig. 18-3**

Spectrul (vezi fig. 18.3)	Control (μm)	Indicaţii
1. Bandă largă la 3 μm		OH sau NH (legătură de hidrogen)
Nu are loc absorbţia	5,7—6,1	Nu este un acid
Nu are loc absorbţia	5,9—6,7	Nu este o amidă
9,8 μm	7,5—10,0	posibil —O—
16 μm		Posibil amină primară (—NH_2)
2. Nu are loc absorbţia	3,2—3,33	Nu este nesaturat
		Nu este aromatic
3. Banda de 3,4 şi 3,55 μm		Alifatic C—H
Banda ~7,0 μm		Nu —CH_2— sau CH_3
7,0 μm	7,1—7,4	CH_3
Nu are loc absorbţia	13,3—13,9	Nu —$(CH_2)_4$—
4. Nu sînt benzi slabe la 3,4—3,7 μm		
Nu are loc absorbţia	5,7—6,1	Nu este aldehidă sau cetonă
5. Nu are loc absorbţia	4,0—5,0	
6. Nu are loc absorbţia	5,4—5,8	
7. Nu are loc absorbţia	5,7—6,1	
8. Banda 9,8 μm		—O—
		Alcool, eter
9. Nu are loc absorbţia	11,0—15,0	



4000 cm⁻¹ 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
GRUPURI ALCANE
CH₃–C METIL
CH₃–(C=O)
–CH₂– METILEN
–CH₂–(C=O).–CH₂–(C≡N)
≥CH
ETIL
n-PROPIL
IZO-PROPIL
TERT BUTIL
–CH –CH –CH –CH
ALCHENE
VINIL –CH=CH₂
(TRANS)
(CIS)
(CONJ)
ALCHINE
–C≡C–H
–C≡C–
AROMATICE
MONO SUBST. BENZEN
ORTO DISUBST
META
PARA
TRISUBST
ASIMETRIC
SIMETRIC
αNAFTALINE
βNAFTALINE
(CLAR)
ETERI
ETERI ALIFATICI CH₂–O–CH₂
ETERI AROMATICI –O–CH₂
(m-MARE)
ALCOOLI
(LIBERI)
(CLAR)
(LEGAT)
(BANDA LARGA)
ALCOOLI PRIMARI CH₂–OH
SECUNDARI CH–OH
TERTIARI C–OH
AROMATICI –OH
(m-MARE)
ACIZI
(BANDA LARGA)
ACIZI CARBOXILICI COOH
CARBOXIL IONIZAT SARURI IONI AMFOTERI ETC.
BANDA LARGA
(Absent in monomer)
ESTERI
FORMATI H–CO–O–R
ACETATI –CH₂–CO–O–R
PROPIONATI –CH₂–CO–O–R
BUTRIATI SI –CH₂–CO–O–R
ACRILATI –CH–CO–O–R
FUMARATI –CH–CO–O–R
MALATI –CH–CO–O–R
BENZOATI, FTALATI –CO–O–R
ALDEHIDE
ALDEHIDE ALIF. –CH₂–CHO
ALDEHIDE AROM. –CHO
CETONE
CETONE ALIF. CH₂–CO–CH₂
CETONE AROM. –CO–C
ANHIDRIDE
ANHIDRIDE NORMALE C–CO–O–CO–C
ANHIDRIDE CICLICE O=C–O–C=O
AMIDE
(BANDA LARGA)
AMIDA –CO–NH₂
AMIDA MONO SUBST. –CO–NH–R
AMIDA DI SUBST. –CO–NR₂
AMINE
AMINE PRIMARE CH–NH₂
CH–NH₂
–NH₂
(BANDA LARGA AMINE LICHIDE)
4000 cm⁻¹ 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
2,50 μm 2,75 3,00 3,25 3,50 3,75 4,00 4,5 5,0 5,5 6,0 6,5 7,0 7,5 8,0 9,0 10 11 12 13 14 15 20 25

4000 cm⁻¹ 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400

AMINE (cont.)
AMINE SECUNDARE $CH_2-NH-CH_2$
$CH-NH-CH$
⬡-NH-R
AMINE TERTIARE $(CH_2)_3N$
⬡-N-R_2
CLORHIDRAT $C-NH_2^+Cl^-$
2ν

IMINE
IMINE >C=NH
IMINE SUBST. >C=N-C

NITRILI
NITRIL −C≡N
IZOCIANURI $-N^+\equiv C^-$
(SLAB CONJ.)

DIVERSE
X=C=X (IZOCIANATI, 1-2 DIENOID ETC.)
INEL DEFORMAT C=O (LACTAME)
INEL EPOXI C–O–C
CLOROCARBONAT C=O
CLORURI ALE ACIZILOR
GRUPURI CU SULF SH
FOSFOR PH
SILICIU SiH
FLUOR
FLUOR
FLUOR
CLOR
CLOR
BROM
C S
P O
Si CH_3
CH_2-O-(Si, P, sau S)
SH
CH_2-S-CH_2
P S
Si−C
CF_2 si CF_3
>C=C−F (NESAT.)
>C−F (SAT.)
2ν
C... si CCl_3
CCl (ALIFAT)
CBr_2 si CBr_3
CBr (ALIFAT)

SARURI ANORGANICE SI COMPUSI DERIVATI
COMPUȘI SULF-OXIGEN
SULFAT IONIC (SO_4)
SULFONAT IONIC $R-SO_3^-$
ACID SULFONIC $R-SO_3H$
SULFAT COVALENT $R-O-SO_2-O-R$
SULFONAT COVALENT $R-O-SO_2-R$
SULFONAMIDA $R-SO_2-NH_2$
SULFONA $R-SO_2-R$
SULFOXID $R-SO-R$
FOSFOR OXIGEN
FOSFAT IONIC $(PO_4)^{3-}$
FOSFAT COVALENT $(RO)_3P-O-$ CH−O−P−O
FOSFAT COVALENT ⬡-O-P-O
CARBON OXIGEN
CARBONAT IONIC $(CO_3)^{2-}$
CARBONAT COVALENT $O=C(O-R)_2$
IMINO CARBONAT $HN=C(O-R)_2$
AZOT OXIGEN
NITRAT IONIC $(NO_3)^-$
NITRAT COVALENT $R-O-NO_2$
NITRO $R-NO_2$ NECONJ.
NITRO CONJ.
NITRIT COVALENT $R-O-NO$
NITROZO $R-NO$
AMONIU NH_4^+

ALTE INFORMATII
OH ȘI NH NORMAL
CH NORMAL
−C=X NORMAL
C=O NORMAL
C=N NORMAL
C=O NORMAL
NH LEGAT
CH LEGAT
OH LEGAT
C−O NORMAL
C−N NORMAL
C−C NORMAL
CH
NH

4000 cm⁻¹ 3500 3000 2500 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400

2,50 µm 2,75 3,00 3,25 3,50 3,75 4,00 4,5 5,0 5,5 6,0 6,5 7,0 7,5 8,0 9,0 10 11 12 13 14 15 20 25

Fig. 18-2. Caracteristicile frecvențelor de grup în domeniul infraroșu. Benzile suprapuse sînt marcate 2ν: T=benzi tari; M=benzi de tărie medie; S=benzi slabe.

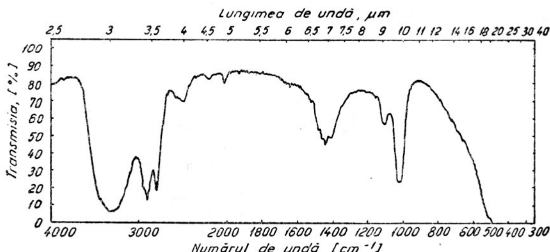


Fig. 18-3. Spectru de infraroșii pentru un compus necunoscut.

Specia moleculară conține CH, probabil sub formă de CH_3 și un grup OH sau NH_2 legat printr-o legătură de hidrogen (vezi fig. 18.2).

Acum trebuie să se facă diferența între NH și OH. Din fig. 18.2 se poate vedea că NH și OH există în următoarele domenii de lungimi de undă:

NH	O—H (primar)
2,6—3,3	2,6—3,3
5,7—6,3	6,8—7,3
7,7—11,4	7,4—7,8
11,4—14,5	9,5—10

Spectrul obținut se potrivește mult mai mult cu cel al unui alcool primar decît cu ce al unei amine primare. Astfel se poate trage concluzia că molecula aparține unui alcool primar saturat.

Pentru stabilirea structurii exacte a moleculei sînt necesare date adiționale. Așadar, mai jos se dau o serie de date asupra altor proprietăți fizice ca masa moleculară, punctul de fierbere, punctul de topire, starea fizică și analiza chimică a elementelor:

— masa moleculară, 32,03
— punctul de fierbere, 64,7°C
— starea fizică: lichid clar la temperatura camerei

$$\begin{aligned} C\% &= 37{,}5\% \\ H\% &= 12{,}6\% \\ O\% &= 49{,}9\% \\ \hline & \ 100{,}0\% \end{aligned}$$

— Formula empirică CH_4O.

Din aceste date adiționale reiese, în mod evident, că molecula studiată este o moleculă de **metanol**.

18.5. ÎNTREBĂRI

1. Să se explice modul în care spectrul unui compus este utilizat pentru o analiză calitativă.
2. Să se explice și să se exemplifice tipurile de tranziții care apar în moleculele organice.
3. Să se descrie termenii de schimbare batocromică, hipsocromică, hipercromică și hipocromică și să se dea un exemplu din fiecare.
4. Să se descrie efectele spectrale provocate de adăugarea unor cromofori într-o moleculă.
5. Ce tip de tranziții spectrale sînt asociate cu complecșii?
6. Ce tip de tranziții spectrale trebuie folosit pentru a obține o sensibilitate maximă pentru o determinare cantitativă?
7. Cum este utilizat domeniul de infraroșu al spectrului electromagnetic, pentru o analiză calitativă?

18.6. PROBLEME

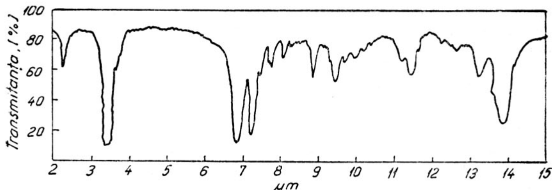
1. Folosind datele din tabelul 18.1 să se anticipeze λ_{max} și ε_{max} pentru următorii compuși:

a. Nitroetan
b. Acid propionic
c. Metil izobutil cetonă
d. Formaldehidă
e. Nitrobenzen
f. Acid cianhidric
g. Propenă

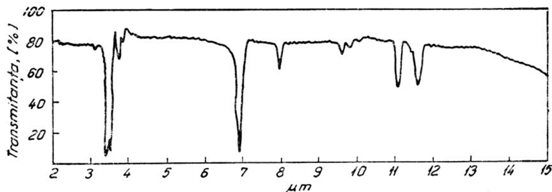
2. Folosind datele din tabelele 18.1 și 18.3 să se anticipeze λ_{max} și ε_{max} pentru următorii compuși:

a. Hexatrienă
b. OCHCHCHO
c. $NCCH_2CH_2CH_2NO_2$
d. $CH_2{=}CHCO_2H$
e. $HO_2CCH_2CO_2H$

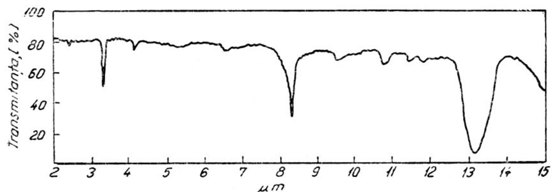
3. Un compus, C_6H_{14}, are punctul de fierbere la 68,8°C. Spectrul său este dat în figura de mai jos. Care este structura compusului?



4. Compusul al cărui spectru este dat în figura de mai jos are o masă moleculară de 4 ,15 și formula empirică CH_2. Care este structura sa?



5. Compusul al cărui spectru este dat în figura de mai jos are o masă moleculară de 119,39 și punctul de fierbere la 61°C. Care este structura sa?



19.
ANALIZE CANTITATIVE ÎN SPECTROSCOPIA DE ABSORBŢIE

19.1. INTRODUCERE

Spectroscopia de absorbţie folosită în analizele cantitative are ca aplicaţii tipice determinarea purităţii compuşilor organici, autorizarea medicamentelor, analizele clinice de laborator şi analizele pentru determinarea conţinuturilor foarte mici (sub formă de urme) ale metalelor. În acest capitol vor fi prezentate cele mai importante etape necesare pentru măsurătorile cantitative în spectroscopia de absorbţie, ilustrate prin cîteva exemple.

Pentru evaluarea procedeelor spectrofotometrice este necesar să se caute anumite caracteristici. Lista de control prezentată mai jos cuprinde cei mai importanţi parametri care trebuie să facă parte din procedeul folosit sau care trebuie incluşi în discuţia privind respectivul procedeu:

1. Absorbtivitatea molară;
2. Stabilitatea şi sensibilitatea faţă de temperatură şi timp;
3. Efectul *p*H-ului;
4. Spectrul de absorbţie al reactanţilor şi produşilor;
5. Natura reacţiei care include stabilirea stoechiometrică şi alte detalii experimentale;
6. Reprezentarea grafică a legii lui Beer şi domeniul de concentraţie în care se păstrează o relaţie liniară;
7. Interferenţele şi modul în care sînt eliminate.

Există mulţi compuşi simpli organici şi anorganici care nu pot fi determinaţi prin absorbţie deoarece au o absorbtivitate molară scăzută.

Sensibilitatea şi precizia pot fi mărite folosind una din următoarele tehnici experimentale:

1. *Colorimetria de precizie*. Aceasta este o tehnică instrumentală care conduce la mărirea scalei absorbanţei sau a transmisiei procentuale.

Cînd este utilizată în mod adecvat permite determinarea speciilor cu absorbtivitate scăzută.

2. *Formarea complecşilor*. Ionul anorganic este transformat într-un complex. Deoarece se modifică coordinarea, formarea ciclurilor şi adeseori configuraţiile spaţiale, absorbţia este foarte mult mărită deplasîndu-se spre alte lungimi de undă (vezi cap. 15 şi 18).

3. *Titrarea fotometrică*. Aceasta este o măsurătoare volumetrică obişnuită. Singura diferenţă constă în faptul că ochiul este înlocuit printr-un instrument de absorbţie avînd avantajul că schimbările apărute în absorbţie sînt mult mai uşor şi mai precis detectate cu ajutorul aparatului.

Cu ajutorul acestei metode poate fi urmărită orice reacţie în care are loc o modificare în absorbţie.

4. *Atenuarea*. Această tehnică, utilizată cel mai puţin, se bazează pe faptul că substanţele de analizat vor reacţiona cu altă substanţă care are o absorbanţă înaltă. În cursul reacţiei, absorbţia se reduce în mod drastic.

Astfel sînt necesare două măsurători. În primul rînd, trebuie să se obțină absorbția agentului de reacție. În al doilea rînd, se determină absorbția probei după adiționare, iar diferența dintre cele două absorbții obținute se corelează cu concentrația probei. Pentru acest procedeu este necesară o curbă standardizată.

19.2. ANALIZE CANTITATIVE ÎN ULTRAVIOLET ȘI VIZIBIL

Spectrofotometria cantitativă se bazează pe modul în care un sistem urmărește legea lui Beer. Atunci cînd asupra unei probe aflate în cuva aparatului acționează o radiație și dacă valoarea radiației reflectată (A), dispersată (B) și refractată este minimă, raportul P/P_0 va urmări legea lui Beer, cu condiția să nu apară probleme de natură chimică (vezi cap. 17). În acest mod, se poate obține o relație de legătură între transmisie sau absorbție și concentrație.

Datele obținute în analizele de absorbție pot fi mînuite în cîteva moduri. Deși scala absorbanței acoperă domeniul de la zero la infinit, cea mai bună precizie se obține în domeniul de absorbanță de la 0,1 la 1,0. Așadar, condițiile experimentale trebuie să fie ajustate pentru a rezulta date de absorbanță cuprinse în acest interval. Dacă soluția are o absorbanță prea mare, atunci trebuie să fie diluată. Dacă absorbanța este prea mică, soluția trebuie să fie concentrată. În mod obișnuit, aceste hotărîri se iau în urma unor măsurători spectrofotometrice preliminare. În condiții experimentale și instrumentale favorabile, eroarea determinării cantitative este de circa 2% sau mai mică.

Cu o singură excepție, toate calculele se bazează pe o corelație liniară între absorbanță și concentrația speciilor care absorb radiația. Cînd apar derivați de la legea lui Beer trebuie să se folosească o metodă de standardizare

Compararea cu un standard. Conform legii lui Beer, absorbanța substanței necunoscute, A_1 și absorbanța standardului, A_2, vor fi:

$$A_1 = \varepsilon_1 b_1 c_1$$

$$A_2 = \varepsilon_2 b_2 c_2$$

Astfel

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\varepsilon_1 b_1 c_1}{\varepsilon_2 b_2 c_2}$$

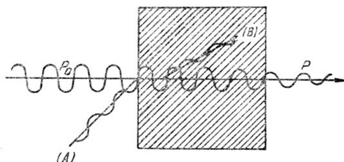


Fig. 19-1. Interacțiunea radiației cu materia. Cînd trece printr-un mediu, radiația pote fi absorbită, reflectată (*A*), dispersată (*B*) și transmisă.

$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ (același compus) și $b_1 = b_2$ (pentru ambele măsurători se folosește aceeași grosime a stratului parcurs de radiație, de cele mai multe ori egală cu 1 cm). Deci:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

Exemplul 19.1. O probă de oțel cîntărind 1,000 g este dizolvată în HNO_3. Manganul din probă este oxidat la $KMnO_4$ cu KIO_3 și apoi diluat la 100 ml. Soluția este introdusă într-o cuvă avînd grosimea stratului străbătut de radiație de 1 cm și, la lungimea de undă prescrisă, se înregistrează o absorbanță de 0,700. În aceleași condiții, o soluție de $KMnO_4$ standard $1{,}52 \times 10^{-4}\ F$ are o absorbanță de 0,350. Care este conținutul de Mn din oțel, în procente?

$$\frac{0{,}700}{0{,}350} = \frac{c_1(\text{moli/litru})}{1{,}52 \times 10^{-4}\ (\text{moli/litru})}$$

$$c_1 = 3{,}04 \times 10^{-4}\ M = [KMnO_4] = [Mn]$$

$$\text{Mn, \%} = \frac{c_1 \times \text{masa atomică a Mn} \times \text{factorul de diluare}}{\text{masa probei}} \times 100$$

$$\text{Mn, \%} = \frac{3{,}04 \times 10^{-4}\ \text{moli/litru} \times 54{,}94\ \text{g/mol} \times 1{,}00\ \text{litri} \times 100\ \text{ml}/1\,000\ \text{ml} \times 100}{1{,}000\ \text{g}}$$

$$\text{Mn, \%} = 0{,}17\,\%$$

Adăugarea unui standard. În acest caz, se prepară două soluții: soluția A conținînd numai substanța necunoscută și soluția B care conține un volum măsurat de soluție A plus un volum măsurat dintr-o soluție standard. Soluția A este apoi comparată cu soluția B. Absorbanțele soluțiilor A și B sînt date de relațiile:

$$A_{nec} = \varepsilon b c_{nec}$$

$$A_{nec+stand} = \frac{\varepsilon b (V_1 c_{nec} + V_2 c_{stand})}{V_T}$$

unde: V_1 este volumul soluției A; V_2 este volumul soluției standard, V_T — volumul total, egal cu $V_1 + V_2$, dacă nu se mai face nici o diluare ulterioară. Dacă se face raportul celor două ecuații se obține:

$$\frac{A_{nec}}{A_{nec+stand}} = \frac{c_{nec}}{(V_1 c_{nec} + V_2 c_{stand})/V_T}$$

$$c_{nec} = -\frac{A_{nec} V_2 c_{stand}}{V_T A_{nec+stand} - A_{nec} V_1} \qquad (19.1)$$

Exemplul 19.2. Din soluția preparată așa cum s-a descris în exemplul 19.1 se iau două porții de cîte 5,00 ml fiecare. Într-una din ele se adaugă 5,00 ml de soluție de $KMnO_4$ standard $(1{,}00 \times 10^{-4}\ M)$.

	Soluție necunoscută	Soluție necunoscută + soluție standard
Soluția originală	probă de 5,00 ml	probă de 5,00 ml
Soluție adăugată	—	5,00 ml de sol. stand. $1{,}00 \times 10^{-4}\ M$
Volum total	5,00 ml	10,00 ml

Care este concentrația soluției necunoscute, dacă prima soluție are o absorbanță de 0,700, iar cea de-a doua respectiv de 0,465?

$$c_{nec} = \frac{A_{nec} V_2 c_{stand}}{V_T A_{nec+stand} - A_{nec} V_1}$$

$$c_{nec} = \frac{(0{,}700)(5\ \text{ml})(1{,}00 \times 10^{-4}\ M)}{(10\ \text{ml})(0{,}465) - (0{,}700)(5\ \text{ml})}$$

$$c_{nec} = 3{,}04 \times 10^{-4}\ M$$

Legea lui Beer. Concentrația unei soluții absorbante poate fi calculată cu legea lui Beer cu condiția să se cunoască absorbtivitatea speciilor absorbante.

Exemplul 19.3. Să se calculeze procentul de Mn dintr-o probă de oțel, folosind datele prezentate în exemplul 19.1.

$$\varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{0{,}350}{1{,}00\ \text{cm} \times 1{,}52 \times 10^{-4}\ M} = 2\ 300\ \text{litri/mol} \cdot \text{cm}$$

Cu ajutorul acestei constante și cunoscînd absorbanța soluției necunoscute poate fi calculată concentrația acestei soluții

$$c = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0{,}700}{2\ 300\ \text{litri/mol cm} \times 1{,}00\ \text{cm}} = 3{,}04 \times 10^{-4}\ M$$

Mai departe, procentul de mangan din probă se calculează așa cum s-a arătat în exemplul 19.1.

Etalonarea. Pentru această metodă se prepară o serie de soluții standard, de concentrații cunoscute, ale speciilor absorbante. Se măsoară absorbanțele acestor soluții și se reprezintă grafic în funcție de concentrație.

Pentru o specie necunoscută se măsoară absorbanța, concentrația sa fiind aflată apoi direct din curba de etalonare.

Această metodă este cea mai folosită pentru determinările cantitative. Ea oferă avantajul de a putea face o medie a unui număr de valori obținîndu-se o dreaptă care se potrivește cel mai bine cu datele (vezi cap. 3). În acest fel, determinarea va fi mai precisă decît cea obținută prin utilizarea unei singure valori calculate cu ajutorul absorbtivității molare.

În practică, probele întîlnite nu sînt atît de simple, deoarece proba conține, în general, și alte elemente care, într-un fel sau altul, vor provoca interferențe în analiză. De exemplu, în soluție pot exista și alte specii care să prezinte absorbție la aceleași lungimi de undă. Alte probleme care apar în practică sînt solubilitatea reactivilor, stabilitatea culorii, puritatea, procurarea reactivilor necesari și diverși parametri caracteristici aparatelor folosite.

Exemplul 19.4. Să se calculeze procentul de Mn dintr-o probă folosind datele din exemplul 19.1 și curba de standardizare din fig. 19.2.

$A_{nec} = 0{,}700$

Din curba de standardizare se obține o concentrație de $3{,}00 \times 10^{-4}\ M$. Procentul de Mn este apoi calculat așa cum s-a procedat în exemplul 19.1.

Exemplul 19.5. Alcuroniul, un produs folosit pentru relaxarea mușchilor, are o absorbție maximă la 292 nm. S-au preparat o serie de soluții și s-au determinat următoarele absorbanțe:

Concentrația (M)	Absorbanța
$5{,}00 \times 10^{-6}$	0,22
$1{,}00 \times 10^{-5}$	0,43
$2{,}00 \times 10^{-5}$	0,85
Soluția de concentrație necunoscută	0,73

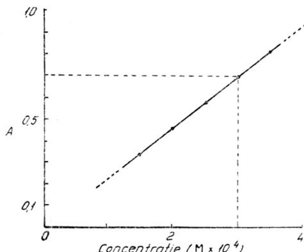


Fig. 19-2. Grafic de etalonare pentru permanganatul de potasiu, conform legii lui Beer.

Să se calculeze concentrația soluției necunoscute, știind că pentru toate determinările s-a folosit aceeași cuvă (grosimea stratului parcurs de radiație fiind egală cu 1,00 cm).

Metoda nr. 1

$$\frac{A_{stand}}{A_{nec}}=\frac{c_{stand}}{c_{nec}} \qquad \frac{0,85}{0,73}=\frac{2,00\times10^{-5}\,M}{c_{nec}}$$

$$c_{nec}=1,72\times10^{-5}\,M$$

Metoda nr. 2

$$A=\varepsilon bc$$

$$\varepsilon=\frac{A}{bc}=\frac{0,85}{(1,00\text{ cm})(2,00\times10^{-5}\text{ moli litru}^{-1})}$$

$$\varepsilon=4,3\times10^{4}\text{ litri moli}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

$$c=A/\varepsilon b=0,73/4,3\times10^{4}\text{ litri mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}/1,00\text{ cm}$$

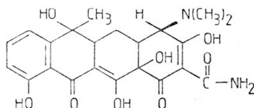
$$c=1,70\times10^{-5}\,M$$

19.3. ANALIZA COMPUȘILOR ORGANICI

Așa cum s-a spus și în cap. 18, există un mare număr de molecule care absorb radiații în domeniul vizibil și ultraviolet. Cele care au o absorbtivitate molară ridicată pot fi determinate în mod direct. Celelalte pot fi transformate pe cale chimică, în derivați avînd o absorbtivitate molară ridicată.

Determinarea unui component absorbant simplu este destul de ușoară, atunci cînd componentul de analizat este singura specie absorbantă din amestec sau dacă este singura specie care absoarbe la lungimea de undă aleasă pentru analiză. Spectrul probei se determină experimental, lungimea de undă aleasă pentru măsurătoare este, în general, lungimea de undă la care absorbanța este maximă.

Clorhidratul de tetraciclină a cărui structură este dată mai jos, poate fi determinat pe cale spectrofotometrică. Spectrul de absorbție al acestui compus este dat în fig. 19.3, maximele de absorbție fiind la 220, 268 și 355 nm.



Pentru determinarea procentului de tetraciclină dintr-o tabletă se folosesc următoarele tehnici experimentale. Se prepară o serie de standarde (de concentrație cuprinsă între 10^{-4} și $10^{-5}\,M$) în soluție de HCl 0,10 *F* și pentru fiecare standard se determină absorbanța la 355 nm.

Pentru pregătirea probei se zdrobesc 10 tablete și se amestecă în mod omogen. Se cîntărește cu atenție o porție din acest amestec, se diluează la un volum adecvat și se determină absorbanța. Concentrația se calculează apoi, prin comparație cu standardele.

Exemplul 19.6. Se pregătesc 10 tablete de clorhidrat de tetraciclină (masa moleculară = =480,9) așa cum s-a arătat mai sus, se ia o probă care cîntărește exact 0,4500 g și se dizolvă în 1,000 litri de HCl 0,10 *F*. Se iau exact 10,0 ml de soluție și se diluează la 100 ml într-un balon cotat. Utilizîndu-se o cuvă, care permite o grosime a stratului parcurs de radiație de

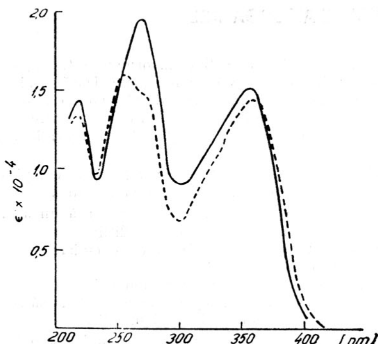


Fig. 19-3. Spectre de absorbție pentru tetraciclină (—)
și epitetraciclină — — —) în H_2SO_4 0,1 *N*.

1,00 cm, se găsește că absorbanța soluției este de 0,940. Să se calculeze procentul de clorhidrat de tetraciclină din tabletă, folosind datele de mai jos.

Nr. standardului	Concentrația (moli/litru)	Absorbanța	*b* (cm)
1	$2{,}50 \times 10^{-5}$	0,46	1,00
2	$4{,}20 \times 10^{-5}$	0,76	1,00
3	$5{,}00 \times 10^{-5}$	0,90	1,00
4	$6{,}40 \times 10^{-5}$	1,15	1,00

Dacă în domeniul de analizat, legea lui Beer are o reprezentare grafică liniară, se poate utiliza metoda comparării cu un standard.
Deci:

$$c_{proba} = \left(\frac{A_{proba}}{A_{standard}}\right)(c_{standard}) = \frac{(0{,}940)(2{,}5 \times 10^{-5})}{0{,}460}$$

$$c_{proba} = 5{,}11 \times 10^{-5}\ M$$

Pentru a avea siguranța că rezultatul este corect, proba trebuie să fie comparată cu alte standarde, făcîndu-se apoi o medie a acestor valori.

Nr. standardului	Concentrația soluției necunoscute (*M*)
1	$5{,}11 \times 10^{-5}$
2	$5{,}19 \times 10^{-5}$
3	$5{,}22 \times 10^{-5}$
4	$5{,}23 \times 10^{-5}$

$$c_{proba} = 5{,}18 \times 10^{-5}\ M \pm 0{,}04 \times 10^{-5} \text{ (deviația medie, } \overline{d})$$

Procentul de clorhidrat de tetraciclină din tabletă este calculat cu relația:

$$TC \cdot HCl, \% = \frac{\text{masa TC·HCl în grame}}{\text{masa probei în grame}} \times 100$$

$$TC \cdot HCl\,\% = \frac{1{,}000 \text{ litri} \times 0{,}100 \text{ litri}/0{,}010 \text{ litri} \times 5{,}18 \times 10^{-5} M \times 480{,}9 \text{ g/mol}}{0{,}450} \times 100 = 55{,}4\,\%$$

19.4. ANALIZE ANORGANICE

O specie neabsorbantă poate fi transformată într-o specie absorbantă, în mod obișnuit, printr-o reacție de complexare. Dacă se alege un agent de chelatizare adecvat, se pot obține absorbtivități molare foarte mari. În consecință, metoda spectrofotometrică în cadrul căreia se utilizează liganzi este adeseori aplicată la determinarea ionilor metalici aflați în cantități infime (sub formă de urme).

În tabelul 19.1 sînt prezentați cîțiva agenți de complexare care sînt utilizați în analiza spectrofotometrică a ionilor metalici.

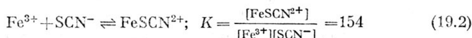
O determinare spectrofotometrică care utilizează un agent de complexare trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1. Reacția de complexare trebuie să fie completă și stoechiometrică.
2. Complexul trebuie să fie stabil.
3. Complexul trebuie să absoarbă în domeniul ultraviolet sau vizibil.
4. Spectrul de absorbție al complexului nu trebuie să se suprapună cu spectrul de absorbție al ligandului ionului metalic.

Prin convertirea unui ion metalic într-un complex se obțin, în plus, două avantaje. De exemplu, un agent de chelatizare va reacționa numai cu cîțiva ioni metalici, ceea ce conferă selectivitate. În al doilea rînd, chiar dacă unii ioni metalici formează complecși cu același reactiv, caracteristicile de absorbție diferă destul de mult, pentru a permite determinarea unui anumit ion metalic în prezența altora.

Absorbanța soluțiilor de complecși este influențată de cîteva variabile cea mai importantă fiind deplasarea echilibrului. Acest fapt este ilustrat în următorul exemplu:

Fierul (III) și tiocianatul formează un complex solubil de culoare roșie:



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}; \quad K = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 154 \qquad (19.2)$$

Problema, care se pune în acest caz, este ce cantitate de tiocianat trebuie să fie adăugată soluției de fier, pentru a asigura o formare a complexului în proporție de 100%. Întrucît constanta de echilibru este mică, se poate presupune că tiocianatul trebuie să se afle în exces într-o cantitate mare, deoarece absorbanța depinde de concentrația tiocianatului. Pentru acest sistem, legătura dintre absorbanță și concentrația complexului este dată de legea lui Beer, deoarece complexul este singura specie absorbantă

$$A = \varepsilon b[FeSCN^{2+}]$$

Se presupune că se menține constantă concentrația fierului (III). Deoarece absorbtivitatea molară a $FeSCN^{2+}$ și grosimea stratului străbătut sînt constante, pe măsură ce crește concentrația de tiocianat, în ecuația (19.2) echilibrul se deplasează spre dreapta formîndu-se o cantitate mai mare de complex. Astfel, pentru determinarea precisă a concentrației de fier (III), este necesar un exces de tiocianat.

Dacă în forma complexului sînt necesari 99,99% moli de fier, raportul relativ dintre concentrațiile de $Fe(SCN)^{2+}$ și Fe^{3+} va fi de 99,99/0,01. Înlocuind această valoare, în expresia constantei de echilibru, se calculează o concentrație de tiocianat, care este mai mare de 6 490 ori decît concentrația fierului.

Tabelul 19.1. **Reactivi tipici utilizați în analizele spectrofotometrice**[a)]

Reactivul	Structura	Ionul analizat
1, 10-Fenantrolină	N N	Fe (II)
2, 9-Dimetil-1, 10-fenantrolină	N N H_3C CH_3	Cu (I)
Acid sulfosalicilic	CO_2H OH HO_3S $SO_3^-Na^+$	Al (III), Ti (IV)
Tiouree	$H_2N-C(=S)-NH_2$	Bi (III), Os
Sare nitrozo R	NO OH $Na^+O_3S^-$ $SO_3^-Na^+$	Co (II)
8-Hidroxichinolină	N OH	Zn (II), Al (III), Ce III), Ga (III), In (III), Mg (II), Sc (III) și alții
Ditizonă	$C_6H_5-N=N-C(=S)-NH-NH-C_6H_5$	Pb (II), Hg (II), Zn (II), Bi (III)
Benzoin α-oximă	$C_6H_5-C(HO)-C(=N-OH)-C_6H_5$	Cu (II), Mo (V)
Ditiooxamidă	$H_2N-C(=S)-C(=S)-NH_2$	Ni (II), Co (II), Cu (II), Bi (III)

Reactivul	Structura	Ionul analizat[b)]
1-Nitrozo-2-naftol		Co (II)
Rodamina B		Sb (V)
Dietilditiocarbamat de sodiu	$(C_2H_5)_2N-CS_2^{(-)}\ Na^{(+)} \cdot 3\,H_2O$	Cu (II)
Chinalizarină		B
Toluen-3, 4-ditiol		Sn (IV), Mo (V), W (VI)
2, 4-Xilenol		NO_3^-
Toron		Th (IV), Zr (IV)
Dimetilglioximă		Ni (II)

Reactivul	Structura	Ionul analizat[b]
Arsenazo	$Na^{+}O_3S^{-}$, $SO_3^{-}Na^{+}$, N=N, HO OH, $AsO_3H^{-}Na^{+}$	Hf (IV), Zr (IV)
Acetilacetonă	$CH_3\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}CH_3$	Be (III)
2, 2′, 2″-Terpiridină	N N N	Co (II)
Dibenzoilmetan	$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-C_6H_5$	UO_2 (II)

[a] În unele cazuri se formează un precipitat care este dizolvat într-un solvent organic

[b] Ioni analizaţi mai frecvent cu reactivul respectiv. Dacă este înregistrat numai un ion trebuie luat în considerare faptul că reactivul este specific numai pentru acest ion.

Exemplul 19.7. Folosind datele de mai jos, să se determine concentraţia de fier din soluţie. Se presupune că tiocianatul este prezent în exces în cantitate foarte mare.

Nr. standardului	*b* (cm)	*A*, la 465 nm	Concentraţia complexului (*M*)	ε
1	1,00	2,00	$5{,}00\times10^{-4}$	$4{,}00\times10^{3}$
2	1,00	1,20	$1{,}00\times10^{-4}$	$1{,}20\times10^{4}$
3	1,00	0,60	$5{,}00\times10^{-5}$	$1{,}20\times10^{4}$
4	1,00	0,13	$1{,}00\times10^{-5}$	$1{,}30\times10^{4}$
Soluţie necunoscută	1,00	0,54		

De la prima vedere, este evident faptul că, pentru domeniul de concentraţii selectat, legea lui Beer nu este liniară. Standardul nr. 1 este prea concentrat, în timp ce standardul nr. 4 este prea diluat, deoarece valoarea absorbanţei este apropiată de zero, în acest domeniu putînd să apară erori mari.

Pentru a controla valorile absorbtivităţii molare pentru aceste două concentraţii trebuie să se prepare un alt standard în domeniul de concentraţie cuprins între $1{,}00\times10^{-4}$ şi $5{,}00\times\times10^{-5}$ *M*. Să presupunem că cea de a treia concentraţie dă aceeaşi absorbtivitate molară ($1{,}20\times10^{4}$).

Concentraţia necunoscută se poate calcula acum direct, cu ajutorul legii lui Beer:

$$A=\varepsilon bc$$

$$0{,}54=(1{,}2\times10^{4}\ \text{litri/mol cm})(1{,}00\ \text{cm})(c_{complex})$$

$$c_{complex}=4{,}50\times10^{-5}\ \text{moli/litru}$$

Deşi tiocianatul a fost utilizat ca agent de complexare pentru determinarea fierului (III), sistemul nu îndeplineşte toate condiţiile enunţate anterior. Complexul nu este stabil timp îndelungat, ceea ce conduce la o scădere a absorbanţei. O metodă mai bună de determinare spectrofotometrică a fierului este complexarea cu 1, 10 fenantrolină. Acest complex are avantajul de a fi stabil pe timp îndelungat şi de a avea o absorbtivitate molară ridicată. Metoda are şi un dezavantaj, deoarece, după dizolvarea probei, fierul (III) trebuie să fie redus cantitativ la fier (II).

Exemplul 19.8. Într-o pîlnie separatoare se introduc zece (10,00) mililitri dintr-o probă de apă care conține o cantitate infimă de fier (sub formă de urme). Simultan, sînt preparate o serie de standarde. Pentru reducerea ionului feric la ion feros, se adaugă clorhidrat de hidroxilamină, soluția este tamponată și în fiecare soluție se adaugă batofentrolină. În soluții se adaugă 6,00 ml de alcool izoamilic (nemiscibil cu apa) pentru a extrage complexul (Fe [batofen]$_3^{2+}$). Se determină apoi, absorbanța fiecărui extract la 533 nm, grosimea stratului străbătut de radiație fiind de 1,00 cm. Să se calculeze concentrația fierului, în ppm, din proba originală, folosind datele de mai jos.

Conc. fierului în apă (μg/ml)	Volumul de soluție luată (ml)	Conc. fierului în alcool izoamilic (μg/ml)	Absorbanța
0,100	10,00	0,167	0,08
0,100	20,00	0,333	0,16
1,000	5,00	0,833	0,41
1,000	10,00	1,667	0,83
1,000	20,00	3,333	1,61
Soluția necunoscută	10,00		0,54

Pentru acest sistem, legea lui Beer este liniară, în domeniul de absorbanță al soluției necunoscute. Astfel, dacă se utilizează pentru comparație un standard avînd aproximativ aceeași absorbanță, se poate aplica relația:

$$\frac{A_{probă}}{A_{standard}} = \frac{c_{probă}}{c_{standard}}$$

Așadar:

$$c_{probă} = (0{,}54/0{,}41) \times 0{,}833\ \mu g/ml = 1{,}10\ \mu g/ml$$

$$1{,}10\ \mu g/ml \times 6\ ml = 6{,}60\ \mu g$$

Masa totală a fierului din soluție este deci 6,60 μg și concentrația fierului în apă este de 6,60 μg/10,00 ml sau 0,660 ppm.

19.5. ANALIZA AMESTECURILOR CU MAI MULȚI COMPONENȚI

Adeseori, există posibilitatea să se determine, prin metode spectrofotometrice, cantitatea fiecărui component dintr-un amestec, chiar dacă spectrele lor de absorbție se suprapun. Aceasta se poate realiza datorită faptului că absorbanțele sînt aditive.

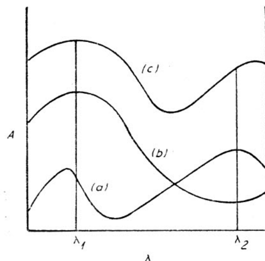


Fig. 19-4. Curbe de absorbție; (*a*) spectrul componentului I; (*b*) spectrul componentului II; (*c*) spectrul sumei componenților I și II.

În figura 19.4 sînt prezentate spectrele a doi componenți (a și b). Dacă cei doi componenți sînt amestecați, se obține spectrul c. O examinare atentă va revela faptul că prin adunarea spectrelor a și b s-ar obține același rezultat.

Pentru rezolvarea matematică a problemei se aleg două lungimi de undă γ_1 și λ_2. Deoarece absorbanța totală la λ_1 și λ_2 se datorează sumei componenților I și II la ambele lungimi de undă, se pot scrie următoarele ecuații:

$$A\lambda_1 = \varepsilon\lambda_1^{I} b\lambda_1^{I} + \varepsilon\lambda_1^{II} bc\lambda_1^{II} \quad (19.3)$$

$$A\lambda_2 = \varepsilon\lambda_2^{I} bc\lambda_2^{I} + \varepsilon\lambda_2^{II} bc\lambda_2^{II} \quad (19.4)$$

Indicii superiori și inferiori se referă la component și respectiv la lungimea de undă.

Problema se va simplifica prin introducerea unor condiții obligatorii. De exemplu, pentru toate măsurătorile se va folosi aceeași cuvă și dacă grosimea stratului străbătut este de 1,00 cm, termenul *b* dispare din cele două expresii.

Pe de altă parte, deoarece absorbtivitatea molară depinde de lungimea de undă:

$$\varepsilon\lambda_1^{I} \neq \varepsilon\lambda_2^{I} \quad \text{și} \quad \varepsilon\lambda_1^{II} \neq \varepsilon\lambda_2^{II}$$

Totuși, $c\lambda_1^{I} = c\lambda_2^{I} = c^{I}$ și $c\lambda_1^{II} = c\lambda_2^{II} = c^{II}$

și atunci ecuațiile (19.3) și (19.4) se simplifică:

$$A\lambda_1 = \varepsilon\lambda_1^{I}\, c^{I} + \varepsilon\lambda_1^{II}\, c^{II} \qquad (19.5)$$

$$A\lambda_2 = \varepsilon\lambda_2^{I}\, c^{I} + \varepsilon\lambda_2^{II}\, c^{II} \qquad (19.6)$$

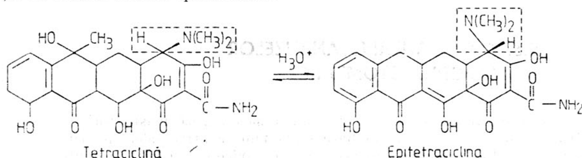
În acest mod s-au obținut două ecuații cu șase necunoscute. Patru din cele șase necunoscute se determină experimental. De exemplu, se măsoară absorbanțele totale la λ_1 și λ_2, iar absorbtivitățile molare sînt determinate, pentru fiecare lungime de undă, din spectrul componenților puri (fig. 19,4 *a* și *b*). În consecință, rămîn două ecuații cu două necunoscute care pot fi rezolvate cu ușurință.

Pentru sistemele mai complicate este necesar numai să se scrie numărul adecvat de ecuații și să se cunoască toate absorbtivitățile molare la lungimile de undă selectate. Faptul că trebuie alese lungimile de undă, că trebuie scrise și rezolvate *n* ecuații, unde *n* este numărul componenților, este mai simplu decît pare la prima vedere.

Pentru cazurile mai complicate, rezolvarea se face relativ ușor, cu ajutorul unui computer.

Metoda poate fi aplicată, cu aceeași ușurință, în domeniile ultraviolet, vizibil sau infraroșu.

Atunci cînd tetraciclina este pusă într-o soluție acidă se produce o ecuație reversibilă numită epimerizare.



Deși această ușoară modificare a structurii pare insignifiantă, medicamentul este inactiv cînd se află în forma epi. Așadar, este important să se determine raportul dintre tetraciclină și epitetraciclină. Pentru determinarea acestui raport se pot folosi metode spectrofotometrice. În figura 19.3 sînt prezentate spectrele tetraciclinei și epitetraciclinei. Chiar dacă moleculele sînt similare, spectrele lor de absorbție sînt diferite datorită diferențelor din structură. Determinarea se bazează pe diferența dintre absorbtivitățile molare ale tetraciclinei și epitetraciclinei la 267 și 254 nm.

Folosind absorbanțele observate la aceste două lungimi de undă, se poate calcula concentrația fiecărui component. Mai întîi trebuie să se determine,

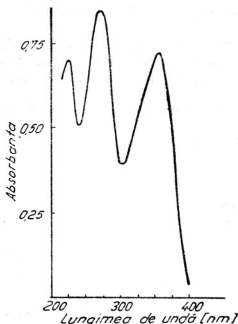


Fig. 19-5. Spectru de absorbție pentru un amestec de tetraciclină și epitetraciclină.

totuși, absorbtivitatea molară a fiecărui component la ambele lungimi de undă.

Pentru tetraciclină, acestea sînt 16 000 și 19 000 la 254 și, respectiv, 267 nm, iar pentru epitetraciclină 16 000 și 15 000 la 254 și respectiv 267 nm. Dacă măsurătorile sînt efectuate la aceste două lungimi de undă prescrise, utilizînd absorbtivitățile molare și presupunînd că grosimea stratului parcurs este de 1,00 cm, se pot scrie următoarele relații:

La 254 nm:

$$A_{254}=\varepsilon_{tet}bc_{tet}+\varepsilon_{epi}bc_{epi} \quad (19.7)$$

$$A_{254}=16\,000c_{tet}+16\,000c_{epi} \quad (19.8)$$

La 267 nm:

$$A_{267}=\varepsilon_{tet}bc_{tet}+\varepsilon_{epi}bc_{epi} \quad (19.9)$$

$$A_{267}=19\,000c_{tet}+15\,000c_{epi} \quad (19.10)$$

Exemplul 19.9. Se ia în considerare un set de date analitice tipice pentru problema privind tetraciclina. În fig. 19.5 se dă spectrul unei soluții de tetraciclină și epitetraciclină în amestec. Care este concentrația celor două specii în soluție?

Pentru cele două lungimi de undă prescrise, absorbanțele obținute din spectru sînt de 0,750 și respectiv, 0,790. Înlocuind în ecuațiile (19.8) și (19.10) se obțin următoarele:

$$0{,}750=16\,000c_{tet}+16\,000c_{epi}$$

$$0{,}790=19\,000c_{tet}+15\,000c_{epi}$$

Rezolvînd acest sistem de ecuații, rezultă:

$$c_{tet}=2{,}17\times10^{-5}\text{ moli/litru}$$

$$c_{epi}=2{,}52\times10^{-6}\text{ moli/litru}$$

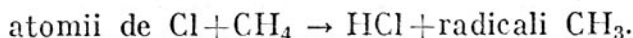
19.6. AUTOMATIZAREA ANALIZELOR SPECTROFOTOMETRICE

Dezvoltarea instrumentelor capabile să realizeze măsurători de absorbție, în mod automat, are la bază două motive principale. În primul rînd, pentru analiza probelor organice sau anorganice pot fi folosite multe metode de absorbție. În al doilea rînd, multe analize de rutină, care trebuie făcute în mod repetat, sînt realizate prin metode de absorbție. Astfel, multe analize clinice, industriale, farmaceutice, analize privind mediul înconjurător și controlul de calitate sînt realizate acum, în mod obișnuit, cu ajutorul unor aparate spectrofotometrice automatizate.

Pentru realizarea instrumentelor de absorbție automatizate au trebuit să fie depășite cîteva probleme majore. Astfel, întrucît aparatul trebuie să permită introducerea automatizată a probelor, este necesar ca fiecare probă să poată fi distinsă de următoarea, reactivii trebuie să fie introduși în cantități adecvate, camerele trebuie să fie prevăzute astfel încît să permită reac-

țiile care conduc la apariția culorii și, în cele din urmă, trebuie realizată o celulă care permite trecerea unei radiații ce va fi absorbită. În exemplul următor se va prezenta un aparat spectrofotometric automatizat tipic.

Actualmente este de mare interes determinarea ionului de clor (sub formă de HCl) în păturile superioare ale atmosferei. Aici au loc unele reacții care provin din difuzia hidrocarburilor halogenate în stratul de ozon și are loc degradarea lor pe cale fotochimică:



hidrocarburi halogenate+lumină solară (radiații UV) → atomi de Cl.

După aceea, atomii de Cl intră în reacție cu hidrocarburile producîndu-se HCl (pînă la un nivel de 1 pp miliard):



$$\text{atomii de Cl} + CH_4 \rightarrow HCl + \text{radicali } CH_3.$$

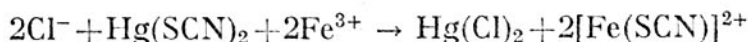
Întrucît păturile superioare ale atmosferei sînt continuu ținute sub observație, s-au colectat și se colectează în continuare foarte multe probe și datorită acestui fapt, este necesar un procedeu de analiză automatizat.

Pentru obținerea probei de analizat, dintr-un avion, care zboară la altitudine ridicată, se coboară o hîrtie saturată cu hidroxid de amoniu cuaternar ($R_4N^+OH^-$). Proba este colectată, prin pomparea aerului, prin această hîrtie, cu un debit controlat, clorul fiind „prins" pe hîrtie prin reacția acido-bazică:

$$R_4N^+OH^- + HCl \rightarrow R_4N^+Cl^- + H_2O$$

La fiecare zbor se iau aproximativ 250 de probe. În laborator, $R_4N^+Cl^-$ este dizolvat într-un volum fix de apă și este introdus în sistemul automatizat prezentat în figura 19.6. Suportul care conține mai multe probe și standarde, se rotește la un anumit interval de timp, astfel încît fiecare probă este introdusă în mod automat.

Soluția de $Fe(NO_3)_3$, proba și aerul sînt amestecate în punctul A, aerul facilitînd nu numai amestecarea, dar și, lucru mai important, formînd o bulă care separă probele consecutive. În punctul B se introduce $Hg(SCN)_2$, avînd loc reacția:



$$2Cl^- + Hg(SCN)_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow Hg(Cl)_2 + 2[Fe(SCN)]^{2+}$$

Debitele soluțiilor sînt controlate prin intermediul diametrului tuburilor utilizate în pompă. Eventual, culoarea roșie a complexului $Fe(SCN)^{2+}$ este analizată în spectrometru. Cu ajutorul sistemului automatizat prezentat în fig. 19.6, într-o oră pot fi analizate 40 de probe care au un nivel de Cl foarte redus, de pînă la 0,03 părți per miliard.

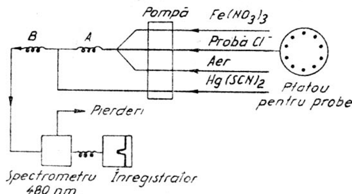


Fig. 19-6. Sistem automat pentru analiza clorului.

În cadrul procedeelor automatizate trebuie să se controleze cu grijă o serie de parametri ca: debitele, concentrațiile soluțiilor, timpii de amestecare, lungimile și diametrele tuburilor, mărimea probei. De asemenea, toți acești parametrii trebuie să fie reproductibili.

Odată ce sînt atinși parametri ceruți, operatorul este responsabil de menținerea unui flux continuu de reactivi, de pregătirea probelor și de încărcarea lor pe suportul aparatului.

O altă caracteristică importantă a automatizării este că aparatul poate fi ușor pus în legătură cu un calculator.

19.7. ANALIZE CANTITATIVE ÎN INFRAROȘU

Interpretarea cantitativă a spectrelor de infraroșu se bazează de asemenea pe legea lui Beer. Așa cum s-a subliniat mai înainte, aplicarea legii lui Beer în domeniul infraroșu prezintă două probleme dificile: (1) cunoașterea cu precizie a lungimii drumului parcurs de radiație, cu posibilitatea de a fi reprodusă exact și (2) cunoașterea absorbtivității molare. Din păcate, amîndouă aspectele sînt influențate în mare măsură de tehnica de prelevare a probelor și sînt greu de controlat.

Grosimea probelor utilizate în infraroșu variază între 0,1 și 0,01 mm. Dacă absorbanța unei soluții este legată de concentrație, grosimea stratului

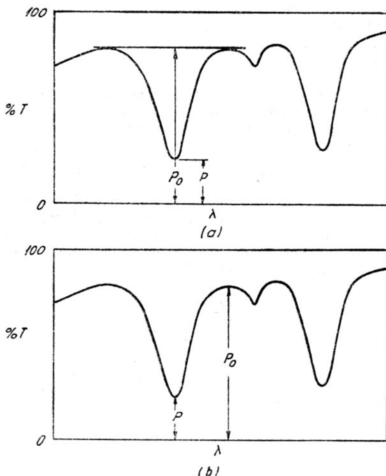


Fig. 19-7. Metode de etalonare în infraroșu: (*a*) metoda liniei de referință; (*b*) metoda raportului empiric.

parcurs de radiație trebuie să fie cunoscută cu o eroare de $\pm1\%$. Această problemă poate fi rezolvată utilizînd aceeași cuvă pentru toate măsurătorile.

A doua problemă, determinarea absorbtivității molare nu se rezolvă la fel de ușor.

Absorbtivitatea molară depinde de parametrii instrumentali utilizați pentru fiecare măsurătoare. Reproductibilitatea ei diferă de la o zi la alta și de la aparat la aparat.

În plus, pentru a calcula absorbtivitatea molară a unei specii, la o anumită lungime de undă, trebuie să se determine raportul P/P_0. Deoarece ferestrele celulei nu sînt la fel de netede ca cele de cuarț sau sticlă, cantitatea de radiație împrăștiată variază de la o celulă la alta, în mod semnificativ. Această problemă poate fi ocolită oarecum, făcînd măsurătorile așa cum se arată în fig. 19.7.

Din fericire, ε și grosimea stratului străbătut de radiație nu trebuie să fie calculate, deoarece în spectrometria cantitativă în infraroșu se utilizează în general comparația cu standarde.

Astfel, utilizînd aceeași cuvă, grosimea stratului străbătut de radiație, împrăștierea și absorbtivitatea molară rămîn aceleași pentru o serie întreagă de măsurători.

19.8. TITRĂRI FOTOMETRICE

În titrările fotometrice, punctul final al titrării este determinat cu ajutorul unui spectrofotometru. La titrarea fierului (II) cu permanganat:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

lungimea de undă, la care se face observarea, este de 520 nm (lungimea de undă la care absoarbe permanganatul). Cuva care conține proba de fier (II) este plasată în aparat și pentru titrare se adaugă permanganat, în cantități mici. Valorile citite pentru absorbanță vor rămîne relativ constante pînă cînd permanganatul este în exces. Cînd se ajunge în acest stadiu, absorbanța va crește în mod liniar, în funcție de cantitatea de permanganat adăugată. Punctul final va fi marcat de intersecția liniilor.

În același mod, pot fi urmărite multe reacții. Condiția necesară pentru o titrare fotometrică este ca reactanții sau produșii de reacție să sufere o schimbare în absorbție, pe măsură ce se desfășoară titrarea. În figura 19.8 sînt prezentate două posibile curbe de titrare.

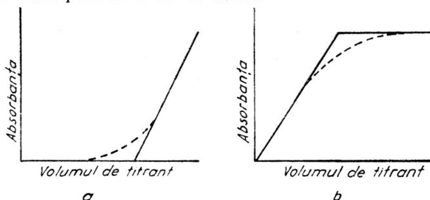


Fig. 19-8. Forme tipice de curbe de titrare fotometrică: (*a*) numai titrantul prezintă absorbție; (*b*) numai produsul reacției prezintă absorbție.

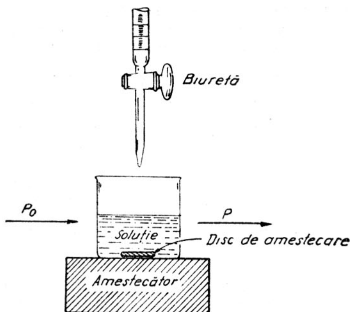


Fig. 19-9. Montaj experimental pentru titrări fotometrice.

Titrarea fotometrică are următoarele avantaje:

1. Cu ajutorul spectrofotometrului sînt detectate rapid, ușoare schimbări de culoare.

2. Metoda poate fi aplicată în cazul soluțiilor intens colorate, care ar interfera cu indicatorii vizuali.

3. Pentru determinarea punctului final se utilizează o serie de puncte.

4. Întrucît, pentru a se ajunge la punctul final se folosește o metodă de extrapolare, pot fi utilizate adeseori reacții pentru care constantele de echilibru nu sînt favorabile. În aceste cazuri, datele descriu o curbură în domeniul punctului final.

5. Schimbarea culorii indicatorilor poate fi detectată cu ușurință.

Pentru a se obține rezultate bune nu este necesară o aparatură prea complicată. În figura 19.9 se prezintă o instalație experimentală simplă. Pentru măsurătorile în domeniul vizibil se poate imagina că vasul este așe-

Tabelul 19.2. **Metode tipice de analiză prin titrări fotometrice**

Metode acid-bază
Fenoli titrați cu NaOH; este urmărită absorbanța datorată formării fenolatului.
Titrări de oxidare-reducere
Ce (III) titrat cu Co (III); este urmărită formarea de Ce (IV)
Titrări complexonometrice
Bi (III) titrat cu EDTA; se adaugă Cu (II) și este urmărită apariția complexului Cu—EDTA sau se adaugă tiouree și este urmărită dispariția complexului Bi-tiouree.
Fe (III) titrat cu EDTA; este urmărită dispariția complexului Fe-acid sulfosalicilic
Cu (II) titrat cu EDTA sau Trien; este urmărită formarea complexului Cu—EDTA sau Cu—Trien
Titrări de precipitare
SO_4^{2-} titrat cu Ba (II); este urmărită apariția turbidității
F^- titrat cu Th (IV); este urmărită reacția Th (IV) cu indicatorul SPADNS, în prezența formării de precipitat

zat în compartimentul cuvei unuia din aparatele obişnuite. Aparatele folosite în domeniul ultraviolet pot fi folosite în acelaşi mod.

În tabelul 19.2 sînt cuprinse cîteva titrări fotometrice mai des întîlnite. Datorită faptului că reacţiile sînt urmărite cu mijloace spectrofotometrice, în multe cazuri, metoda are un înalt grad de selectivitate.

19.9. ÎNTREBĂRI

1. Ce factori trebuie luaţi în considerare atunci cînd se evaluează un procedeu spectrofotometric?

2. Să se scrie legea lui Beer şi să se arate de ce depinde fiecare termen.

3. Care este efectul unei suspensii coloidale asupra unei citiri de absorbanţă?

4. Care este cel mai bun domeniu de absorbţie utilizat pentru spectrofotometria cantitativă de absorbţie?

5. Cum poate fi corectată absorbanţa, dacă pentru o anumită soluţie este prea scăzută?

6. Cum poate fi corectată absorbanţa dacă, pentru o anumită soluţie, este prea ridicată?

7. Să se arate diferitele moduri de utilizare ale legii lui Beer pentru determinări cantitative.

8. De ce sînt folosiţi complecşii la determinarea cantitativă a ionilor metalici?

9. Să se arate ce condiţii trebuie să îndeplinească un complex, pentru a fi utilizat la determinarea cantitativă a ionilor metalici.

10. Să se arate cum se execută analiza unui sistem format din mai mulţi componenţi.

11. Care sînt problemele întîmpinate atunci cînd, pentru analizele cantitative, se foloseşte domeniul infraroşu?

12. Care sînt condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească o titrare spectrofotometrică?

13. Care sînt avantajele utilizării titrării spectrofotometrice?

14. Cum se determină punctul de echivalenţă într-o titrare spectrofotometrică?

19.10. PROBLEME

1. O soluţie $1,2 \times 10^{-5}\ M$ a unui compus are o absorbanţă de 0,21 la lungimea de undă pentru care absorbţia sa este maximă. Să se calculeze absorbtivitatea molară, dacă grosimea stratului parcurs de radiaţie este de 1,0 cm.

2. O soluţie $2 \times 10^{-3}\ M$ a unui compus are o absorbanţă de 0,52 la lungimea de undă pentru care absorbţia sa este maximă. Să se calculeze absorbtivitatea molară a compusului dacă grosimea stratului parcurs de radiaţie este de 1,0 cm.

3*. Un compus are o absorbtivitate molară de 13 200 litri/mol cm, la lungimea de undă pentru care absorbţia sa este maximă.

Cînd se utilizează o cuvă pentru care grosimea stratului parcurs de radiaţie este de 1,0 cm, absorbanţa soluţiei compusului respectiv în apă este de 0,41. Să se calculeze concentraţia soluţiei.

4*. Utilizînd curbe de calibrare din fig. 19.2, să se determine concentraţia (în moli/litru şi grame/litru) unei soluţii care are o absorbanţă de 0,72.

5. Folosind fig. 19.2 să se determine absorbtivitatea molară a permanganatului de potasiu. Se presupune că grosimea stratului parcurs de radiaţie este de 1,0 cm.

6. Din figura 19.3, să se determine care lungime de undă este mai sensibilă la schimbările de concentraţie a tetraciclinei.

7. Folosindu-se o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiaţie este de 1,0 cm, pentru o soluţie de concentraţie 3 ppm s-a obţinut o transmitanţă de 65,0 %.

a*. Să se calculeze absorbanţa soluţiei.

b*. Să se calculeze transmitanţa şi absorbanţa pentru o soluţie care conţine 5,2 ppm de solut.

c*. Care este absorbtivitatea molară a solutului, dacă masa sa moleculară este de 155?

---

* Pentru problemele notate cu asterisc răspunsurile sînt date la sfîrşitul cărţii.

8. Transmitanţa unei soluţii de permanganat de potasiu 5,00 ppm, la 520 nm este de 27% (s-a folosit o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiaţie este de 1,00 cm).

a. Să se calculeze absorbanţa soluţiei.

b. Să se calculeze absorbanţa şi transmitanţa procentuală pentru o soluţie care conţine 3,20 ppm de $KMnO_4$.

c*. Să se calculeze cîte miligrame de mangan se află într-o probă de oţel de 0,100 g, dacă proba se dizolvă, se oxidează la MnO^-, şi se diluează la 100,0 ml obţinîndu-se o soluţie avînd o absorbanţă de 0,52.

d. Care este absorbtivitatea molară a permanganatului de potasiu?

e. Să se calculeze transmitanţa procentuală şi absorbanţa unei soluţii de 0,1 ppm, utilizînd o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiaţie este de 10,0 cm.

9. Care este absorbtivitatea molară a unui compus avînd o masă moleculară de 192, dacă o soluţie de 0,0150% (procente de masă) are o transmitanţă de 27,0%, cînd se foloseşte o cuvă la care grosimea stratului străbătut de radiaţie este de 1,0 cm?

10. O probă de 1,000 g dintr-un medicament conţinînd cantităţi infime de fier a fost dizolvată în acid azotic, fiartă şi apoi diluată la 100 ml. S-a luat o porţie de 10 ml şi s-a tratat ca în exemplul 19.8. Utilizîndu-se o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut este de 1 cm s-a obţinut o absorbanţă de 0,27 la 533 nm. Să se determine concentraţia fierului în proba originală, în % şi în ppm Fe.

11. O soluţie $1,00\times10^{-3}\,M$ a unui medicament prezintă o absorbanţă de 0,400 la 270 nm şi de 0,010 la 345 nm. O soluţie de $1,00\times10^{-4}\,M$ a unui metabolit al medicamentului are o absorbanţă de 0,000 la 270 nm şi de 0,460 la 345 nm. Dintr-o probă de urină s-a extras medicamentul şi metabolitul său şi s-au diluat apoi la 100 ml. Absorbanţa acestei soluţii este de 0,325 la 270 nm şi de 0,720 la 345 nm. Să se calculeze cantitatea de medicament şi de metabolit în proba de 100 ml, în mmoli.

12*. Amoniacul poate fi determinat pe cale spectrofotometrică, folosind reactivul Nessler (soluţie alcalină de KI şi $HgCl_2$), conform reacţiei:



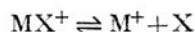
$$2K_2[HgI_4]+2NH_3 \rightarrow NH_2Hg_2I_3+4KI+NH_4I$$

O probă de apă potabilă de 500 ml a fost alcalinizată şi vaporii de amoniu au fost distilaţi. Aceştia au fost colectaţi, s-a adăugat reactiv Nessler şi s-a diluat la 250 ml. La 425 nm s-a găsit o absorbanţă de 0,461. S-a preparat un standard prin dizolvarea a 3,1410 g de NH_3 per litru de soluţie, iar din acesta s-a luat o porţie de 10 ml care a fost diluată pînă la un litru. Din această soluţie s-a luat o porţie de 25 ml, s-a adăugat reactiv Nessler şi s-a diluat la 100 ml. Pentru această soluţie s-a găsit o absorbanţă de 0,515. Să se calculeze cantitatea de NH_3 din probă de apă, în mg. Să se exprime rezultatul şi sub formă de ppm de NH_3.

13. Ditizona este un reactiv foarte sensibil pentru determinarea Pb, Hg, Cu şi Bi (vezi experienţa nr. 26).

O probă de 50,0 ml de apă a fost tratată, aşa cum se descrie în experienţa nr. 26 şi complexul Hg-ditizonă a fost extras în 25 ml de $CHCl_3$. Absorbanţa sa la 510 nm a fost de 0,515, folosindu-se o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiaţie este de 1 cm. O porţie de 10 ml de $Hg(NO_3)_2$ (0,0075 g/litru) a fost tratată în acelaşi mod, găsindu-se o absorbanţă de 0,611. Să se calculeze concentraţia de Hg din proba de apă, în mg/ml şi în ppm.

14*. Un complex solubil MX^+ disociază conform reacţiei:



$$MX^+ \rightleftharpoons M^+ + X$$

La 500 nm, ionul metalic, M^+ şi ligandul X nu prezintă absorbţie, dar complexul MX^+ are. O soluţie de $2,10\times10^{-4}\,M$ în MX^+ are o absorbanţă de 0,481 la 560 nm într-o cuvă de 1,0 cm. S-a preparat o altă soluţie luînd 10 ml de soluţie M^+ $1,28\times10^{-3}\,M$ şi 10 ml de soluţie de X $1,31\times10^{-3}\,M$ şi s-a diluat apoi la exact 100 ml.

Ştiind că această soluţie are o absorbanţă de 0,278, să se calculeze constanta de formare pentru complexul MX^+.

15*. Colesterolul din sînge este determinat prin izolarea lui cu ajutorul $CHCl_3$. Acest extract de $CHCl_3$ este tratat cu anhidridă acetică şi H_2SO_4 concentrat, culoarea produsă fiind măsurată la 630 nm. O probă de sînge de 10,0 ml a fost tratată în acest mod, determinîndu-se o absorbanţă de 0,518 (s-a folosit o cuvă de 1 cm). Ştiind că volumul extractului final de $CHCl_3$—anhidridă acetică—H_2SO_4 a fost de 10,0 ml şi că o porţie de 1,00 ml dintr-o soluţie standard de colesterol (50 mg/litru) tratată în acelaşi fel a avut o absorbanţă de 0,462, să se calculeze cantitatea de colesterol în mg/100 ml de sînge.

16. Tabletele de fenilbutazonă NF trebuie să conţină 100 mg de medicament per tabletă. S-au cîntărit 30 de tablete (6,3020 g) şi s-au sfărîmat sub formă de pulbere fină. O porţie de 0,2026 g a fost extrasă cu alcool, filtrată şi filtratul a fost diluat cu alcool, la 100 ml. Din această soluţie s-a luat o porţie de 10,0 ml şi s-a diluat la 1 litru, cu NaOH 0,1 *F*. Absor-

banţa, determinată într-o cuvă de 1 cm, a fost de 0,622. În literatura de specialitate, pentru absorbtivitate se dă o valoare de 66 litri g^{-1} cm^{-1}.

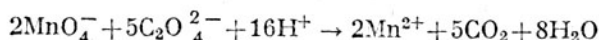
a. Să se calculeze cantitatea de fenilbutazonă, în mg, dintr-o tabletă de masă medie.
b. Această valoare se încadrează în valorile prevăzute?
c. Să se pună în discuţie procedeul folosit.

17. Forma acidă a unui acid monobazic absoarbe la 475 nm ($\varepsilon = 3{,}4 \times 10^4$ litri mol^{-1} cm^{-1}), dar forma sa bazică nu prezintă absorbţie la această lungime de undă. Absorbţia unei soluţii de acid de $2{,}72 \times 10^{-5}$ M în soluţie tamponată de $pH = 3{,}90$, a fost de 0,261 la 475 nm. Să se calculeze K_a pentru acidul slab. Pentru toate măsurătorile s-a folosit o cuvă de 1 cm.

18*. O soluţie care conţine un amestec de tetraciclină şi epitetraciclină are o absorbanţă de 0,67 la 254 nm şi de 0,72 la 267 nm. Folosind absorbtivităţile molare date în text, să se calculeze raportul dintre tetraciclină şi epitetraciclină.

19. Să se transforme spectrul tetraciclinei din fig. 19.3 sub formă de absorbanţă în funcţie de lungimea de undă, ştiind că soluţia are o concentraţie de 1×10^{-4} M şi că grosimea stratului parcurs de radiaţie este de 1,00 cm.

20*. O porţie de 10,00 ml dintr-o soluţie de $KMnO_4$ este titrată cu $H_2C_2O_4$ 0,01000 F, conform reacţiei:



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5CO_2 + 8H_2O$$

Punctul final este detectat prin metode fotometrice, folosindu-se dispariţia permanganatului la 520 nm. Să se calculeze concentraţia de $KMnO_4$, folosindu-se datele de mai jos:

ml $H_2C_2O_4$	A	ml $H_2C_2O_4$	A	ml $H_2C_2O_4$	A
0,00	1,43	2,00	0,60	3,50	0,09
0,50	1,21	2,25	0,51	3,75	0,04
0,75	1,11	2,50	0,43	4,00	0,02
1,00	1,03	2,75	0,35	4,25	0,01
1,50	0,82	3,00	0,27	4,50	0,00
1,75	0,71	3,25	0,18	4,75	0,00

21. Se iau zece tablete de sulfamilamidă, cîntărind 2,510 g sînt sfărîmate sub formă de pulbere. Se face o extracţie cu 100 ml de alcool, se filtrează şi filtratul este diluat exact la 1,00 litri cu o soluţie de NaOH 0,10 F. Soluţia rezultată are o absorbanţă de 0,99 la 250 nm. Să se determine cantitatea de sulfanilamidă din fiecare tabletă, în grame, ştiind că la lungimea de undă prescrisă absorbtivitatea este de 12 litri g^{-1} cm^{-1}. (Se presupune că grosimea stratului parcurs este de 1,0 cm).

22*. O soluţie de clorhidrat de procaină de 10,0 mg/litru are o absorbanţă de 0,65 la 290 nm. Ce concentraţie are soluţia care are o absorbanţă de 0,93? Să se calculeze absorbtivitatea molară a clorhidratului de procaină la 290 nm, ştiind că are o masă moleculară de 272,8.

20. SPECTROSCOPIA ATOMICĂ

20.1. INTRODUCERE

Spectroscopia atomică este folosită, în special, pentru determinarea cantităţilor infime de metale (sub formă de urme) din diferite probe avînd matricea compusă din substanţe organice sau anorganice.

Tehnicile utilizate în acest scop sînt spectroscopia atomică de emisie şi de absorbţie. Bazele metodelor de observare pentru emisia şi absorbţia atomică au fost prezentate în capitolul 17 şi sînt rezumate în fig. 20.1.

În cadrul metodelor care folosesc emisia, atomii care trebuie analizaţi sînt vaporizaţi, datorită energiei termice, primite prin combustie sau printr-o descărcare electrică. Intensitatea emisiei care este observată sub forma unui spectru de linii, este proporţională cu concentraţia şi depinde de temperatura sistemului .

În cadrul metodelor de absorbţie, radiaţia incidentă a vaporilor metalici provoacă tranziţii electronice de la starea normală la stările de excitaţie selectate. Raportul dintre puterea transmisă şi cea incidentă este proporţional cu concentraţia.

Cea mai nouă tehnică folosită este spectroscopia atomică de fluorescenţă. În cadrul acestei metode, radiaţia îndreptată asupra vaporilor metalici provoacă trecerea electronilor în stări de excitaţie. Apoi, atomii revin la starea normală cu o emisie de radiaţie. Măsurarea acestei radiaţii emise necesită ca detectorul să fie plasat în unghi faţă de radiaţia incidentă.

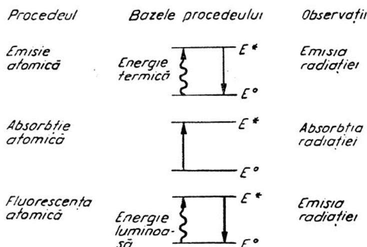


Fig. 20-1. Bazele procedeelor de emisie atomică, absorbţie atomică şi fluorescenţă atomică.

20.2. EMISIA ATOMICĂ

Emisia în flacără. Spectroscopia de emisie în flacără este un domeniu special al spectroscopiei de emisie, în care, pentru excitarea atomilor se folosește o flacără.

Atunci cînd prin flacără se pulverizează o soluție, care conține un anumit ion, au loc o serie de procese:

1. Se vaporizează solventul, rămînînd particulele de sare.
2. După aceea, sarea este vaporizată și disociată în atomi.
3. Unii atomi sînt excitați de flacără.
4. Atomii excitați emit radiația caracteristică speciei.

Formarea atomilor excitați în flacără are o eficiență scăzută. Micșorarea intensității de emisie a atomilor este provocată de alte procese ca: formarea speciilor moleculare, vaporizarea incompletă și excitarea incompletă.

Deoarece flacăra are o energie relativ scăzută, nu toate elementele pot fi excitate într-o măsură utilizabilă, așa cum se întîmplă în cazul arcului electric. Principala aplicație a emisiei în flacără este determinarea cantitativă a substanțelor și a elementelor alcaline la concentrații avînd limita inferioară la 0,1 μg/ml soluție (0,1 ppm).

Instrumentul utilizat pentru observarea emisiei din flacără este prezentat în fig. 20.2. Componentele principale ale aparatului sînt: flacăra, monocromatorul și sistemul de detectare și citire.

Flacăra este produsă cu ajutorul unui ansamblu arzător-pulverizator de tipul celui arătat în fig. 20.3. Combustibilul și oxidantul sînt aduși în două camere separate din interiorul arzătorului, fiind amestecați în afara acestuia la orificiile de ieșire.

În acest mod, se produce o flacără turbulentă. Pe măsură ce oxidantul trece pe lîngă tubul capilar în care se află soluția de analizat, se produce un vacuum care „trage" soluția în flacără. În tabelul 20.1 sînt prezentate cele mai utilizate flăcări produse cu ajutorul unui amestec gazos (combustibil+oxidant).

Din punct de vedere al concepției optice monocromatorul este similar cu cel menționat în capitolul 17. El este format din fantele de intrare și de ieșire, lentile și un dispozitiv de dispersie a luminii (prismă sau rețea).

În general, ca detector se utilizează un fotomultiplicator care este cuplat cu un amplificator și un aparat indicator.

Interferențele. Într-o flacără, interferențele sînt observate atunci cînd numărul speciilor excitate provoacă creșterea sau micșorarea emisiei. Interferențele pot fi împărțite în două categorii: chimice și spectrale. Interferen-

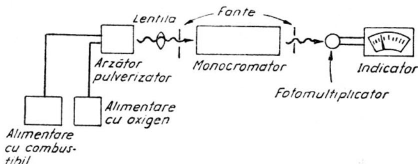


Fig. 20-2. Schema unui flamfotometru.

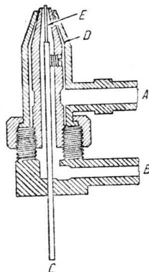


Fig. 20-3. Agregat arzător — atomizor tip Beckman: *A* — țeavă pentru oxigen sau aer; *B* — țeavă pentru acetilenă sau hidrogen; *C* — tub capilar din paladiu pentru soluția analizată; *D* — intrare acetilenă sau hidrogen; *E* — intrare oxigen sau aer.

Tabelul 20.1. **Amestecuri gazoase utilizate pentru flacără**

Combustibilul	Oxidanți	Temperatura (°C)
Hidrogen	Aer	2 000
Hidrogen	Oxigen	2 700
Acetilenă	Aer	2 000
Acetilenă	Oxigen	2 800

țele chimice apar atunci cînd o specie din flacără reacționează cu atomii, provocînd astfel micșorarea emisiei. Un exemplu de acest fel este reacția dintre calciu și moleculele care conțin fosfor. Dacă în flacără se pulverizează o soluție de calciu și un compus de fosfor solubil, se va observa o micșorare a concentrației atomilor de calciu, datorită formării în flacără a unor molecule conținînd calciu. Deci intensitatea emisiei de calciu scade pe măsură ce crește concentrația fosforului.

Interferențele spectrale pot fi observate atunci cînd în flacără are loc emisia unei a doua specii la aceeași lungime de undă ca și a compusului supus măsurătorii. Drept exemplu, să considerăm că în flacără se pulverizează o soluție de calciu și de sodiu, urmărindu-se determinarea sodiului.

Emisia sodiului este măsurată la 5 889 Å. Ținînd seama de intensitatea emisiei s-ar părea că în soluție există mai mult sodiu decît în realitate. Acest lucru se întîmplă deoarece altă specie produsă în flamă, CaO, emite de asemenea la această lungime de undă. Produsele de combustie rezultate din arderea combustibilului și a oxidantului au de asemenea tendința de a interfera cu formarea atomilor metalici în flacără prin conversia atomilor în oxizi și hidroxizi. Adeseori aceștia sînt specii moleculare foarte stabile și, de aceea concentrația atomilor metalici este redusă în mod considerabil.

Pentru a determina concentrația unui ion metalic în soluție, este necesar să se determine mărimea ambelor tipuri de interferențe: spectrale și chimice. Pentru majoritatea probelor efectul este minimalizat prin adăugarea interferenței în standardul folosit sau printr-o tehnică standard adițională.

Determinări cantitative. În analiza cantitativă, intensitatea emisiei este corelată cu concentrația speciei care emite prin intermediul unei curbe de etalonare (intensitatea funcție de concentrație). Pentru unele elemente metoda este foarte sensibilă astfel încît pot fi analizate soluții cu concentrații mai mici de 1 ppm, cu o acuratețe mai bună de $\pm 5\%$. În tabelul 20-2 se prezintă o listă cu elementele care au fost determinate prin flamfotometrie.

Determinarea unor ioni metalici prin utilizarea flamfotometriei a înlocuit unele metode greoaie și care necesitau mult timp. În cadrul analizelor clinice, metoda este utilizată pentru determinarea rapidă a concentrațiilor de sodiu și de potasiu din ser și din urină. De exemplu, o probă de urină supusă analizei pentru determinarea sodiului este diluată 1 : 1 000 și intensitatea emisiei la 589 nm este comparată cu o serie de soluții standard de ioni de sodiu prin intermediul unei curbe de etalonare. Pentru determinarea potasiului urina este diluată 1 : 250. Pentru o persoană sănătoasă concentrația acestor ioni este de aproximativ 75—200 mE de sodiu per 24 ore și de 40—80 mE de potasiu per 24 ore.

Tabelul 20.2. **Elemente care sînt excitate în flacără aer-acetilenă**

Elementul	Lungimea de undă	Limita de detectabilitate, moli/litru
Ag	3 280,7	0,000005
Ba	5 535,5	0,001
Ca	4 226,7	0,00001
Cs	4 555,3	0,0005
K	4 044,2	0,0002
Li	6 707,9	0,000001
Mg	2 852,1	0,0002
Na	5 890,0	0,00001
Rb	4 215,6	0,0001
Zn	3 072,1	0,5

Alte elemente: Au, Cd, Co, Cr, Cu, Dy. Fe, Ga, Gd, Hg, In, La, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Rh, Ru, Sc, Tl, Y

Emisia în plasmă. Spectrometria de emisie în plasmă utilizează un tip special de sursă de temperatură înaltă. Plasma este produsă prin cuplarea inductivă sau capacitivă a unui gaz ionizabil cu cîmpul magnetic al unei surse de radiofrecvență sau cu cîmpul electric al unei surse de microunde. Producerea plasmei depinde de abilitatea electronilor cu viteză înaltă de a ioniza gazul delimitat și astfel să susțină plasma. Plasma poate presupune o configurație asemănătoare flăcării sau poate fi delimitată într-un tub de cuarț.

Instrumentul de bază pentru observarea emisiei în plasmă este arătat în fig. 20-2, principala diferență constînd în faptul că sistemul arzător-pulverizator este înlocuit cu sursa de plasmă. În cadrul unui experiment tipic, în sursa de plasmă se injectează un analit gazos sau parțial desolvatat. Proba este vaporizată, atomii sînt excitați prin intermediul temperaturii înalte și după aceea, emit radiații caracteristice. Intensitatea radiației este apoi corelată cu concentrația din proba originală prin intermediul unor standarde.

Față de flacără, sursa de emisie în plasmă are ca avantaje faptul că nu depinde de un proces de combustie și că temperatura rezultată este mult mai mare decît aceea a flăcării. Datorită temperaturii mai ridicate randamentul procesului de excitație este mai mare, acest fapt conducînd la mărirea sensibilității pentru majoritatea elementelor. În plus, numărul interferențelor chimice este mai mic datorită atît efectului temperaturii, cît și simplității gazului, care în mod uzual este argonul.

Sursa de plasmă are un singur dezavantaj major care constă în dificultatea susținerii plasmei atunci cînd în sursa de plasmă sînt injectate cantități mari de probă. Din acest motiv, în mod uzual, probele sînt limitate la materiale gazoase și soluții desolvatate.

Această metodă a fost aplicată la determinarea elementelor prin analiza directă a soluțiilor și la determinarea compușilor efluenți dintr-o coloană cromatografică (vezi capitolul 24). În tabelul 20-3 se prezintă o parte din aplicațiile spectrometriei de emisie în plasmă și sensibilitățile realizate.

Emisia în arc. Spectrele de emisie ale atomilor pot fi observate prin spectroscopia de emisie în arc. În fig. 20-4 este prezentat un spectrograf de emisie tipic. El este compus dintr-o sursă, un monocromator și un detector (placă sau film fotografic). Sursa conține doi electrozi de carbon, configurația electrodului inferior fiind fasonată în formă de cupă, iar electrodul superior este ascuțit. În cupă se plasează o probă solidă și între cei doi electrozi se generează un arc electric cu ajutorul unei surse de energie de putere înaltă.

Tabelul 20.3. **Aplicaţii ale spectrometriei de emisie în plasmă**

Elementul	Tipul probei	Limita de detectare
As	Efluent cromatografic gazos, pesticide	20 pg
As	Soluţie directă	0,03 μg/ml
C	Efluent cromatografic gazos, substanţe organice	10 ng
Hg	Efluent cromatografic gazos, substanţe organice	0,5 pg
Hg	Soluţie directă	3,0 pg/ml
S	Efluent cromatografic gazos, substanţe organice	0,2 pg
Se	Soluţie directă	0,04 μg/ml
Zn	Soluţie directă	0,6 pg/ml

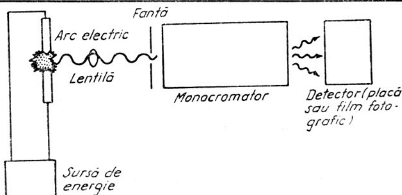


Fig. 20-4. Spectrograf de emisie.

Radiaţia emisă trece prin lentilele adecvate şi este dispersată în componentele sale cu lungimi de undă individuale de către un monocromator. Radiaţia dispersată este apoi detectată pe o placă fotografică. După developarea plăcii apar o serie de linii şi de benzi, aşa cum se arată în fig. 20-5.

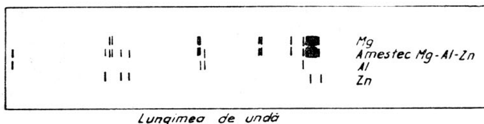


Fig. 20-5. Spectrograme de emisie pentru cîteva metale.

Analiza calitativă. Întrucît un atom emite o linie spectrală care este caracteristică acelei specii, poziţia unde apar aceste linii în spectrul electromagnetic poate fi utilizată pentru analize calitative. Pentru interpretarea plăcilor fotografice se pot folosi două metode. În cadrul primei metode se determină lungimea de undă a liniilor probei şi se compară cu tabelele standard ale lungimilor de undă pentru liniile de emisie ale elementelor individuale. A doua metodă implică o comparaţie directă cu spectrul unui singur element sau cu un amestec standard de metale pe aceeaşi placă fotografică.

În oricare din cazuri, pentru a fi confirmată existenţa unui anumit element, trebuie să se potrivească cel puţin trei linii predominante.

În majoritatea cazurilor, o importanţă deosebită o are şi intensitatea liniilor. Unele linii din spectrul unui element sînt foarte intense, fiind primele care apar la concentraţii foarte scăzute. Deci, pentru ca o intensificare să fie sigură, trebuie să fie prezente aceste linii. Tabelele în care se dau lungimile

de undă ale liniilor, cuprind de asemenea date privitoare la intensitatea relativă a fiecărei linii.

Spectrul de emisie al unei specii atomice este înregistrat pe o placă neetalonată. Deci, pentru a determina lungimea de undă a fiecărei linii este necesară etalonarea plăcii fotografice. Acest lucru se realizează prin excitarea în arc a unui metal (de obicei cupru) și înregistrarea spectrului său.

Placa este apoi mișcată vertical într-o poziție diferită și se excită proba conținînd metalele necunoscute.

În acest mod, emisia este înregistrată sub spectrul metalului standard. Pentru o placă, se pot folosi pentru înregistrare circa 12 poziții astfel încît, pe aceeași placă, se pot obține spectrele de emisie pentru mai multe probe. După developare, placa este etalonată utilizînd ca lungimi de undă de referință, liniile metalului standard, pentru a converti orice poziție de pe placă în unități de lungime de undă.

Dacă dispozitivul de dispersie al aparatului este o rețea, dispersia radiației este liniară din punct de vedere al lungimii de undă. Acest fapt permite ca placa să fie etalonată în Å/mm (dispersie liniară reciprocă). Deci, lungimea de undă a oricărei linii poate fi determinată măsurînd cu acuratețe distanța dintre o linie a standardului și o linie a probei, înmulțind această valoare cu dispersia liniară reciprocă și adunînd sau scăzînd produsul obținut din lungimea de undă a standardului. De exemplu, dacă dispersia liniară reciprocă a unui aparat este de 5,706 Å/mm și dacă o linie a probei analizate apare la 7,931 mm, în direcția energiei mai scăzute, față de linia de referință a cuprului de 3 247,54 Å, lungimea de undă a liniei probei este de 3 292,79 Å.

Pentru a determina dispersia liniară reciprocă a unui instrument este necesar să se utilizeze două sau mai multe linii de lungime de undă cunoscută. Se determină distanța (în mm) dintre aceste linii și diferența dintre lungimile de undă ale celor două linii se împarte prin lungimea măsurată între ele.

Rezultatul acestui calcul este dispersia liniară reciprocă, în Å/mm. Pentru ca acest număr să aibă o valoare de o înaltă exactitate, trebuie să se măsoare mai multe seturi de linii.

Dacă dispozitivul de dispersie al aparatului este o prismă, atunci între dispersia lungimea de undă sau energia nu există o relație liniară, iar etalonarea plăcii este mai dificilă. Placa este etalonată măsurînd poziția unui număr de linii standard și rezolvînd un set de ecuații simultane luînd în considerație o serie de constante și datele măsurate. Lungimea de undă a liniilor probei poate fi determinată prin utilizarea pozițiilor măsurate și a constantelor calculate sau prin compararea cu standarde.

Analize cantitative. Intensitățile liniilor emise și deci densitățile liniilor pe placa fotografică sînt corelate cu cantitatea de material prezentă în proba originală. Densitățile liniilor sînt măsurate cu un densitometru (fig. 20.6), care are multe din caracteristicile unui spectrofotometru în afară de faptul că densitometrul nu are un monocromator și cuva este înlocuită printr-o placă sau un filtru fotografic. Cu ajutorul acestui instrument, se corelează puterea incidentă (P_0) și puterea transmisă (P) cu densitatea unei anumite linii. În acest fel, densitatea este legată de concentrație printr-o diagramă de etalonare care reprezintă logaritmul densității (P_0/P) în funcție de logaritmul concentrației.

O curbă de etalonare se obține printr-un experiment specific cu ajutorul unui standard intern. În acest scop, se fac o serie de expuneri în care densi-

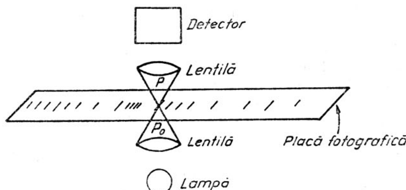


Fig. 20-6. Densiometru.

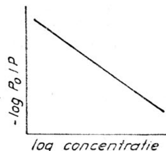


Fig. 20-7. Curbă de etalonare pentru corelarea densității unei linii cu concentrația.

tatea liniei probei este comparată cu densitatea liniei unui alt element. În acest fel, se elimină efectul schimbării condițiilor de excitare. După ce se execută o serie de măsurători, se realizează o reprezentare grafică a logaritmului zecimal al raportului dintre intensitățile liniilor probei și ale standardului intern, în funcție de logaritmul zecimal al concentrației probei. În fig. 20.7 este arătat un exemplu în care concentrația probei analizate este determinată cu ajutorul densităților liniilor probei și ale standardului. Concentrația probelor necunoscute este apoi determinată prin comparație cu curba de etalonare.

Metoda standardului intern poate fi utilizată dacă liniile îndeplinesc următoarele condiții:

1. Ambele linii trebuie să prezinte o modificare similară a intensității, la modificarea condițiilor de excitare.

2. Liniile celor două elemente trebuie să provină de la atomi sau ioni.

Spectroscopia de emisie este folosită, în special, în analize calitative sau semicantitative deoarece nu prezintă o precizie la fel de bună cu a altor metode. Această metodă este folosită pentru determinarea concentrației metalelor din substanțe solide într-un domeniu cuprins între cîteva procente și pînă la 1 ppm, cu o precizie mai bună de 15%. Avantajele sale principale sînt:

1. Placa fotografică integrează intensitatea luminii. Astfel este posibilă determinarea metalelor sub formă de urme.

2. Cu ajutorul acestei tehnici, probele solide pot fi vaporizate și excitate. Gazele și soluțiile sînt de asemenea manipulate cu ușurință.

Dezavantajele metodei sînt:

1. Aparatura și instalațiile au un preț de cost ridicat.

2. Dacă se dorește obținerea unei singure analize, metoda conduce la un consum mare de timp.

3. Adeseori standardele trebuie să fie sintetizate.

20.3. ABSORBȚIA ATOMICĂ

Spectrofotometria de absorbție atomică este o metodă de absorbție în care radiația este absorbită de către atomii neexcitați aflați în stare de vapori. Față de emisia în flacără, această metodă are o serie de avantaje, deoarece:



Fig. 20-8. Schema unui spectrofotometru de absorbție atomică.

1. Se pot determina cantitativ mai multe elemente.
2. Interferențele spectrale sînt mai mici.
3. Pentru majoritatea elementelor se obține o sensibilitate mai bună.

Instrumentul folosit se compune dintr-o sursă de lumină, o celulă (cuvă), un monocromator și un sistem de detectare. În figura 20.8 se prezintă o schemă de principiu a acestui aparat. Sursa de lumină (un catod concav) emite o radiație liniară, avînd exact aceeași lungime de undă cu cea a elementului analizat, deoarece sursa este confecționată chiar din elementul ce trebuie determinat. Așadar, dacă dintr-o probă trebuie să se determine fierul, catodul sursei trebuie executat din fier.

Proba este pulverizată într-un arzător funcționînd cu un amestec de combustibil și aer, conceput pentru un parcurs lung (fig. 20.9). Radiația este trecută printr-un monocromator și măsurată în sistemul de detectare. Cantitatea de radiație absorbită este proporțională cu concentrația elementului din probă. Prin măsurarea absorbanței unei serii de soluții standard, se realizează o curbă de etalonare. După cum se arată în tabelul 20.4 absorbția atomică poate fi folosită pentru determinarea concentrațiilor foarte scăzute de ioni în soluție. Această metodă se aplică pe scară largă în cazul probelor de natură biologică, metalurgică, geologică sau pentru determinarea poluării.

Dacă ne referim la domeniul poluării se poate da ca exemplu studiul efectuat în 1964 în Marea Britanie privind mediul înconjurător al unor orașe istorice din Anglia, Scoția și Țara Galilor. O parte a acestui studiu se referea la contaminarea atmosferei cu plumb rezultat de la motoarele cu ardere

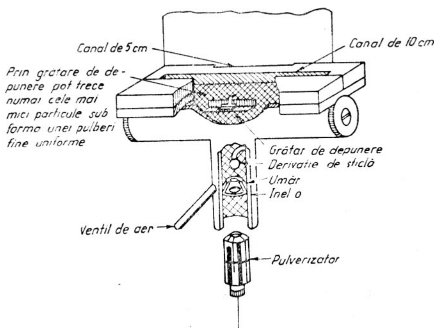


Fig. 20-9. Arzător cu curgere laminară utilizat pentru spectrofotometria atomică de absorbție.

internă ale automobilelor, în Warwick, Anglia. Probele de aer au fost trecute prin hîrtie de filtru Watman nr. 1, pentru a se îndepărta particulele de material din aer. Volumul de aer a fost înregistrat cu ajutorul unui debitmetru. Hîrtia de filtru a fost apoi tratată cu acid azotic 10%, soluția rezultată a fost

Tabelul 20.4. **Elemente care pot fi analizate prin spectrometria de absorbție atomică**

Specia chimică	Materialul analizat	Domeniul de concentrație, în ppm din soluție și deviațiile standard (±)	Linia analitică (Å)
Li	Soluții de probă	0,03–4	6 707,8
Na	Plante	0,2–2 000	3 232,6
Na	Extracte de sol	0,1–0,5(0,08)–5(0,2)	5 890,9 5 895,9
K	Extracte de sol	0,1–1(0,06)–10(0,1)	7 664,9 7 699,0
Cu	Aliaje pe bază de cupru	25(0,24)–50(0,12)	3 247,5
Cu	Soluții de probă	2–200	2 227,8
Rb	Soluții de probă	0,1–20	7 800,2
Ag	Soluții de probă	0,1(0,04)–10(0,05)	3 280,7
Cs	Soluții de probă	0,2–20	8 521,1
Au	Soluții de probă	1(0,15)–50(0,1)	2 428,0
Au	Soluții de probă	2–200	2 676,0
Mg	Plante, probe de sol, ape reziduale, seruri de sînge, lapte	0,3(0,02)–3(0,06)–10(0,3)	2 852,1
Mg	Seruri din sînge	0,3(0,003)–2(0,02)	2 852,1
Mg	Plante, extracte de sol	0,5(0,08)–5(0,06)	2 852,1
Ca	Serum din sînge	4–10(0,1)–15	4 226,7
Ca	Plante	2,5–50	4 226,7
Ca	Extracte de sol	2,5–50	4 226,7
Sr	Soluții de probă	0,2–20	4 607,3
Ba	Soluții de probă	8–1 000	5 535,6
Zn	Alame cu plumb	5(0,03)–25(0,05)	2 138,6
Zn	Plante	1(0,01)–10(0,3)	2 138,6
Cd	Soluții de probă	0,03–4	2 288,0
Hg	Soluții de probă	10–1 000	2 536,5
Ga	Soluții de probă	3–500	2 874,2
Tl	Soluții de probă	1–100	2 767,9
Sn	Soluții de probă	5–350	2 863,3
Pb	Alame cu plumb	100–200	2 833,1
Cr	Soluții de probă	0,2–20	3 578,7
Sb	Soluții de probă	2–200	2 311,5
Bi	Soluții de probă	2–300	3 067,7
Mo	Soluții de probă	0,5–80	3 132,6
Mn	Alame cu plumb	10–75	4 030,7
Mn	Probe de sol extracte, de sol plante	0,5(0,04)–25(1,0)	2 794,9
Fe	Plante	2,5(0,14)–125(4,1)	2 483,3
Co	Soluții de probă	0,2–20	2 407,2
Ni	Alame cu plumb	10–50(1)	3 414,8
Rh	Soluții de probă	2(0,4)–100(0,6)	3 434,9
Pd	Soluții de probă	2(0,1)–100(0,5)	2 476,4
Pt	Soluții de probă	10(3,0)–100(2,0)	2 659,4

filtrată pentru a se îndepărta materialul insolubil și apoi diluată la un volum cunoscut.

Concentrația de plumb a fost apoi determinată prin spectrofotometria atomică de absorbție, utilizînd standarde care au fost tratate în mod similar. Rezultatele au scos în evidență faptul că pe drumurile intens circulate, se menține o concentrație de plumb mult mai ridicată, față de cele pe care circulația este mai redusă (fig. 20.10).

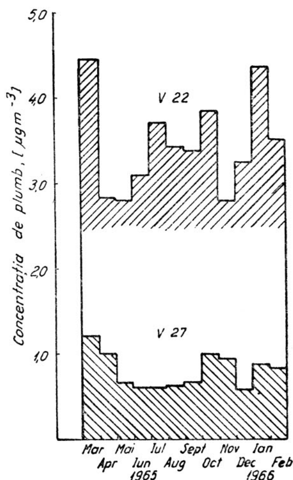


Fig. 20-10. Influența traficului asupra concentrației de plumb din atmosferă. Sînt date valorile medii lunare V-22 trafic intens; V-27 trafic ușor.

Exemplul 20.1. Folosind datele de mai jos, să se calculeze concentrația ($\mu g/m^3$) de plumb dintr-o probă de aer. Volumul aerului trecut prin filtru a fost de 1 000 m^3. Filtrul a fost dizolvat în acid azotic 10%, soluția rezultată a fost filtrată și diluată la 100,0 ml într-un balon cotat.

S-au preparat de asemenea o serie de standarde, în HNO_3 10%. Datele obținute pe aceste probe sînt:

Conc. de Pb (μg/ml)	Absorbanța
2,00	0,15
4,00	0,31
6,00	0,47
8,00	0,60
10,00	0,77
Probă necunoscută	0,58

Reprezentînd grafic aceste date (A în funcție de c), s-a determinat concentrația probei de analizat: 7,50 μg/ml.

Concentrația din proba originală se calculează astfel:

$$7{,}50\ \mu g/ml \times 100{,}0\ ml = 750\ \mu g\ Pb\ total$$

$$\frac{Pb\ total}{Volum\ de\ aer} = \frac{750\ \mu g}{1\ 000\ m^3} = 0{,}750\ \mu g\ Pb/m^3$$

20.4. FLUORESCENȚA ATOMICĂ

Spectroscopia atomică de fluorescență este cea mai nouă metodă folosită pentru determinarea metalelor. În comparație cu absorbția atomică, unde se măsoară absorbția radiației provenită de la un catod concav, fluorescența atomică reprezintă observarea emisiei, după ce specia atomică este excitată cu o anumită lungime de undă. În figura 20.11 se prezintă schema de principiu a unui spectrometru de fluorescență atomică. Trebuie subliniat faptul că sursa este plasată ortogonal față de axele optice ale sistemului și că radiația este modulată pentru a se detecta numai radiația de rezonanță a probei, provocată de către sursă.

Cea mai bună sursă utilizată în spectroscopia atomică de fluorescență este lampa cu descărcare fără electrozi. Lămpile sînt de fapt niște tuburi de

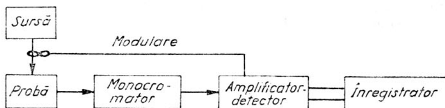


Fig. 20-11. Schema unui spectrofotometru cu fluorescență atomică.

cuarț care conțin argon și metalul de analizat. Pentru a avea loc vaporizarea și excitarea metalului, aceste tuburi sînt conectate la un generator de microunde, producînd linii atomice foarte intense și de obicei, de lungă durată.

Pentru stabilizare este necesar un timp de încălzire destul de lung.

Deși, pînă acum, în literatura de specialitate au apărut mai multe articole, care tratează despre spectrometria atomică de fluorescență, numai cîteva prezintă aplicații pe probe reale. Astfel, metoda a fost aplicată pentru determinarea conținutului de metal din băile de ulei, provenit din uzură precum și la determinarea unor anumite metale din fluidele metabolice. Metodele aplicate în acest caz pentru determinarea calitativă sînt aceleași cu cele folosite în cazul emisiei atomice, deoarece tehnicile de observare sînt similare.

20.5. ÎNTREBĂRI

1. Să se descrie metodele utilizate pentru excitarea atomilor.
2. Să se descrie componentele principale ale unui spectrograf cu arc electric.
3. Cum se poate utiliza o spectrogramă obținută în arc electric pentru o analiză calitativă?
4. În ce scop este folosit densitometrul și cum este el utilizat în analizele cantitative?
5. Care sînt diferențele dintre absorbția atomică și emisia în flacără?
6. Să se descrie componentele principale ale unei instalații de spectroscopie atomică de absorbție.

20.6. PROBLEME

1*. O probă de 1,2456 g care conține sodiu este dizolvată, diluată la 100 ml și analizată utilizînd o linie a sodiului (Na) la 590 nm.

Să se determine conținutul de sodiu, din proba originală, folosind datele de mai jos:

Concentrația de Na (mg/litru)	Valoarea emisiei înregistrate
0,5	24
1,0	49
2,0	103
2,5	120
4,0	190
Proba necunoscută	121

2. O probă de 2,9674 g, care conține zinc este dizolvată în acid diluat, apoi diluată la 100,0 ml și analizată prin absorbție. Să se determine conținutul de zinc (în ppm) din proba originală folosind datele de mai jos.

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrșitul cărții.

Concentraţia de Zn (μg/ml)	Absorbţia
1,0	0,11
3,0	0,30
5,0	0,54
6,0	0,67
7,0	0,79
20,0	1,13
Proba necunoscută	0,37

3. Un compus organic care conţine calciu este supus unei analize cantitative pentru determinarea acestuia. Compusul, cîntărind 0,7350 g, este dizolvat, diluat la 100,0 ml şi se compară intensitatea sa de emisie cu intensităţile unei serii de standarde.

Să se determine procentul de calciu din probă, folosind datele de mai jos.

Concentraţia de Ca (mg/ml)	Intensitatea emisiei
0,50	23
0,75	35
1,00	45
1,25	58
1,50	70
Proba necunoscută	62

4*. O probă de fier de 0,9421 g conţinînd cantităţi infime de cupru este analizată prin absorbţia atomică prin metoda adăugării de standard. Fierul este dizolvat în acid şi diluat la 100,0 ml, utilizînd un balon cotat. Se ia o porţie de 25 ml de soluţie şi se adaugă 25 ml de soluţie de cupru 4,50 ppm. Să se calculeze concentraţia de cupru (în ppm) din proba originală, folosind datele de mai jos.

Absorbanţa probei=0,22

Absorbanţa probei cu standardul adăugat=0,31

5. O probă metalică este excitată folosind un spectrograf cu arc electric. După developarea plăcii fotografice s-au găsit următoarele linii predominante: 2 427,92; 2 675,96; 2 802,20; 3 247,51; 3 273,99; 5 105,50; 5 153,24 şi 5 218,22 Å. Care este compoziţia aliajului?

6. O probă este excitată în arc şi emisia este înregistrată pe o placă fotografică. Să se determine compoziţia probei, în mod calitativ, ştiind că s-au găsit următoarele linii:

2 288,02 Å	3 610,50 Å	3 748,28 Å
2 816,19 Å	3 719,96 Å	6 231,76 Å
3 261,06 Å	3 737,133 Å	6 243,36 Å
3 403,61 Å	3 745,57 Å	6 438,47 Å
3 466,20 Å		

21. LUMINESCENȚA

21.1. FLUORESCENȚA

Fluorescența este o formă a fenomenului de luminescență în care lumina este emisă de o probă iradiată. Acest fapt este ilustrat în fig. 21.1. O probă conținînd un compus fluorescent este iradiată cu lumină de energie ΔE_1, care provoacă trecerea unui electron de la nivelul de energie E la nivelul de energie E^*. În acest caz, compusul poate pierde energia sa în două moduri: (1) prin coliziune cu moleculele de solvent (dezactivare colizională, ilustrată în figura 21.1 prin ΔE_2 și ΔE_4) și (2) prin radiația de energie ΔE_3, după o pierdere parțială de energie ΔE_2.

Așa cum se observă din fig. 21.2, lungimea de undă de activare are o energie mai mare decît lungimea de undă de emisie sau de fluorescență. Totuși, sînt unii compuși care prezintă fluorescență la o lungime de undă egală cu energia de activare (fluorescență de rezonanță).

Procesul total de excitare (ΔE), relaxare vibrațională (ΔE_2) și emisie (ΔE_3), durează între 10^{-4} și 10^{-8} secunde.

Intensitatea emisiei. Intensitatea fluorescenței (F) este dată de relația:

$$F = 2{,}303\varphi P_0 \varepsilon b c \qquad (21\text{-}1)$$

unde φ este randamentul cuantic, P_0 este intensitatea incidentă, ε este absorbtivitatea molară, b este lungimea drumului parcurs și c este concentrația.

Randamentul cuantic, φ, reprezintă o măsură a eficienței producerii de radiație fluorescentă.

$$\varphi = \frac{\text{numărul de fotoni emiși}}{\text{numărul de fotoni absorbiți}} \qquad (21\text{-}2)$$

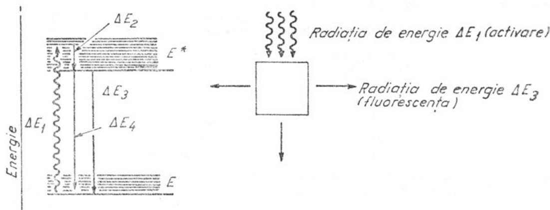


Fig. 21-1. Schema nivelelor de energie ilustrînd fluorescența.

Dacă, de exemplu, $\varphi = 1$, atunci fiecare foton absorbit va fi emis sub formă de radiație fluorescentă. Totuși, randamentul cuantic este întotdeauna mai mic decît 1 și numai în anumite cazuri se apropie de această valoare unitară. În cazul majorității sistemelor, randamentul cuantic este foarte mic. Din această cauză, adeseori mulți compuși sînt catalogați drept nefluorescenți, chiar dacă structurile lor permit fenomenul de fluorescență.

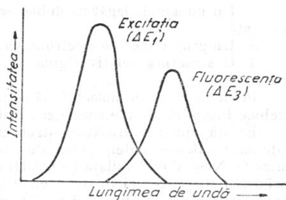


Fig. 21-2. Spectre de activare și de fluorescență.

În ecuația (21-1), intensitatea fluorescenței este direct proporțională cu intensitatea incidentă P_0 și cu concentrația *c*. Pe măsură ce P_0 crește (adică crește puterea sursei), va crește de asemenea și intensitatea fluorescenței observate. Pe măsură ce concentrația componentului fluorescent va crește, se va mări și fluorescența sa.

Dacă se măsoară spectrele de fluorescență ale unei serii de soluții de concentrație crescîndă ($c_1 < c_2 < c_3 < c_4$), se vor obține grafice asemănătoare celor prezentate în fig. 21.3 *a*. Maximele obținute la o lungime de undă dată, λ_1, sînt apoi reprezentate grafic în funcție de concentrație și se obține curba de etalonare așa cum se arată în fig. 21.3 *b*. În mod normal, domeniul de concentrații în care se utilizează această metodă este de ordinul părților per milion sau chiar mai mic.

Factorii care influențează randamentul cuantic. Așa cum s-a arătat mai înainte, nu poate fi observată fluorescența tuturor moleculelor. Moleculele care prezintă un randament cuantic de fluorescență foarte ridicat posedă, în general, una sau mai multe din următoarele componente structurale:

1. O înaltă absorbtivitate molară.

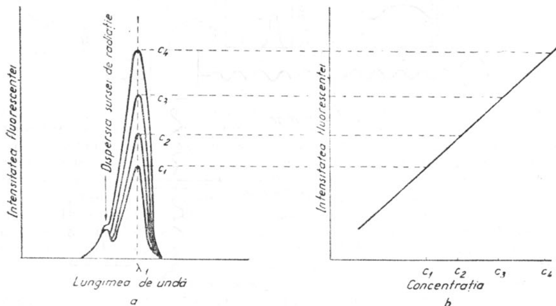


Fig. 21-3. Modificarea intensității fluorescenței în funcție de concentrație: *a* — spectru de fluorescență la diferite concentrații; *b* — curbă de etalonare.

2. Un număr de legături duble conjugate sau o înaltă stabilitate de rezonanță.

3. Un grup donor de electroni, ca de exemplu NH_2 și OH.

4. O structură relativ rigidă în moleculă, ca de exemplu, complecșii metalici.

Pentru ca, într-o moleculă, să se producă fenomenul de fluorescență nu trebuie îndeplinite toate aceste condiții structurale.

Există anumite trăsături structurale care tind să inhibe fluorescența (atenuarea fluorescenței). Anumite grupuri funcționale ca ioduri, bromuri, nitro ($-NO_2$) și carboxilate ($-CO_2H$) tind să reducă fluorescența moleculei. Scăderea fluorescenței poate avea loc, de asemenea, atunci cînd molecula complexează cu ioni metalici grei, cum ar fi mercurul.

Termenul de atenuare se aplică tuturor proceselor care tind să scadă randamentul cuantic. Ca exemple se pot menționa:

1. Dezactivarea prin coliziune cu moleculele solventului.
2. Energia consumată prin ruperea legăturii.
3. Absorbția fluorescenței de către alt component al soluției.

În general, fluorescența se aplică pe scară largă în domeniile legate de medicină unde trebuie să fie determinate cantitativ concentrații infime de metaboliți, medicamente etc. De exemplu, prin această metodă se pot determina tiamina, riboflavina și metaboliții lor, aflați în cantități infime în țesăturile și fluidele biologice. Metoda este folosită și în controlul de calitate din industria de medicamente, la dozarea acestora.

Aparatura. Pentru a putea să măsurăm fluorescența, trebuie să avem o sursă de emisie în domeniul ultraviolet, un detector (în domeniul ultraviolet-vizibil) și o metodă de separare a radiației de activare de radiația fluorescentă. În figura 21.4 se prezintă schema-bloc a unui aparat simplu. Radiația dată de o sursă este trecută printr-un filtru și direcționată pe proba aflată în cuvă. Radiația fluorescentă emisă de probă este trecută apoi prin-

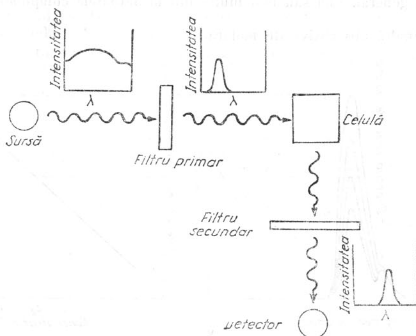


Fig. 21-4. Schema-bloc a unui fluorometru. Sînt date reprezentările spectrelor la fiecare punct de transformare.

tr-un alt filtru și cantitatea de energie este măsurată cu ajutorul unui detector.

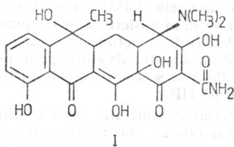
În fig. 21.4 reprezentările lungimii de undă arată distribuția radiației în orice punct de pe traseul parcurs de lumină. Inițial, radiația este emisă de o lampă cu xenon de presiune înaltă care dă o lumină compusă (la toate lungimile de undă). Radiația este trecută apoi printr-un filtru, prismă sau rețea pentru a se obține energia de activare adecvată și pentru a o direcționa asupra probei. După ce proba emite fluorescență (în toate direcțiile), radiația emisă este măsurată sub un unghi optim, de către detector. Al doilea filtru are drept scop înlăturarea radiației parazite (nedorite).

În cazul unor aparate mai puțin complicate, se utilizează o sursă de lumină cu lungime de undă fixă, ca de exemplu o lampă cu mercur.

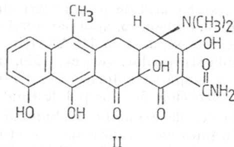
Pentru excitare este posibilă alegerea unor anumite lungimi de undă prin combinarea unor filtre diferite.

Intensitatea fluorescenței este măsurată sub formă de transmisie procentuală. Așadar, pe măsură ce crește intensitatea fluorescenței, crește transmisia procentuală. Acest fapt necesită etalonarea fluorimetrului pentru 100% *T*. În acest scop, se poate folosi una din următoarele metode: (1) în camera probei se introduce o soluție apoasă de chinină acidulată cu H_2SO_4 (cu randamentul aproape de 1) sau o bucată de sticlă conținînd ionul uranil UO_2^{2+}, (cu un randament foarte ridicat) și aparatul este reglat la 100% T; sau (2) pentru reglarea la 100% T se folosește proba standard cea mai concentrată. După ce fluorometrul este etalonat pentru 0 și 100% T se trasează curba de etalonare măsurînd % T pentru o serie de standarde. Datele sînt reprezentate în funcție de concentrație, rezultînd o curbă care adeseori este neliniară.

Tetraciclina (**I**) utilizată ca antibiotic poate fi determinată prin metode fluorimetrice după ce este transformată în anhidrotetraciclină (**II**) și apoi



I



II

complexată cu aluminiu. În cele ce urmează se dă un procedeu tipic de determinare a tetraciclinei din ser. După ce din sistemul metabolic se extrag 0,2 ml de ser, se adaugă 9,0 ml de apă și 1,0 ml de acid tricloroacetic 30%, apoi soluția este amestecată și centrifugată. Se iau 8 ml de filtrat, se adaugă 1,0 ml de acid clorhidric 5 *M* și se fierbe soluția timp de 30 minute. După ce soluția este neutralizată cu o soluție de hidroxid de sodiu, se ajustează *p*H-ul, cu ajutorul unei soluții tampon, la valoarea de 4,5 și se adaugă apoi 2 ml de cloroform. Se ia 1,0 ml din această soluție și se amestecă cu 1 ml de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,1% în alcool etilic absolut lăsîndu-se apoi soluția liniștită timp de cel puțin 1 oră pentru a permite formarea complexului. După aceasta, utilizînd o sursă de activare cu o lungime de undă de 475 nm, se observă fluorescența la 550 nm. Reprezentînd intensitatea fluorescenței în funcție de concentrație pentru o serie de standarde date, rezultă o dreaptă în domeniul de concentrații de la 0,1—20 μg tetraciclină/ml de probă. În tabelul 21.1

Tabelul 21.1. **Rezultatele studiului concentrației de tetraciclină în serumul de ciine, în funcție de timp**

Doză intravenoasă	Timpul după introducerea dozei (ore)	Concentrația (μm/ml serum)
7,5 mg/kg	0,5	10,3
	1,5	7,0
	3,0	4,3
	5,0	3,5
	8,0	2,7
	24,0	0,5

sînt prezentate rezultatele studiului concentrației tetraciclinei în serul de ciine, în funcție de timp.

Este interesant să se sublinieze că și anhidrotetraciclina prezintă fluorescență, cu toate acestea, randamentul compusului este de circa 30 de ori mai mic decît al complexului de aluminiu. Astfel, formarea complexului oferă o sensibilitate mult mai ridicată.

Hidrocarburile policiclice aromatice, simbolizate HPA, sînt considerate drept substanțe cancerigene. HPA-uri tipice sînt benz(a) antracenul, benz(a) pirenul, benz(e) pirenul și crisenul. Acestea se află în atmosferă ca rezultat al arderii materialelor organice la temperaturi care sînt suficiente pentru distrugerea legăturilor C—C și C—H. Apoi, radicalii formați în aceste condiții reacționează pentru a forma HPA-uri. De aceea, posibilitatea determinării nivelelor de HPA din atmosferă, este foarte importantă. Întrucît acești compuși au un grad înalt de conjugare și prezintă fluorescență înaltă în domeniul vizibil, s-au dezvoltat mai multe procedee bazate pe măsurarea fluorescenței lor.

Hidrocarburile policiclice aromatice, aflate în aer sub forma de particule, sînt colectate pe un filtru din fibre de sticlă. HPA-urile sînt extrase din filtru, cu benzen, apoi benzenul se evaporă în atmosferă de azot. Reziduul rămas este separat în HPA-uri individuale printr-o metodă cromatografică (metoda straturilor, vezi cap. 25), utilizînd un amestec de eluție pentan-eter (19 : 1). După ce se formează, stratul este lăsat să se usuce și, privit sub lumină ultravioletă, apar petele fluorescente de HPA.

Dacă, de exemplu, trebuie să se determine cantitativ benz(a) pirenul (BaP), pata corespunzătoare acestui compus este scoasă și pusă într-un flacon care conține 2,0 ml de H_2SO_4. După ce compusul este dizolvat, se măsoară intensitatea de fluorescență a soluției la 545 nm, utilizînd pentru excitație o lungime de undă de 525 nm. Comparînd această intensitate de fluorescență cu fluorescența standardelor se poate calcula concentrația de BaP în proba de aer. Cu ajutorul acestei metode pot fi detectate cantități foarte mici de BaP, de pînă la 0,01 μg.

21.2. FOSFORESCENȚA

Unele molecule au capacitatea de a suferi un fenomen de emisie întîrziată numit și fosforescență. Această emisie este observată, la fel ca și în cazul fluorescenței, sub anumite unghiuri ale fascicolului de activare. Domeniul de timp pentru emisia radiației fosforescente dintr-o moleculă, este cuprins

între 10^{-4}...1 secundă. Datorită acestui fapt, fosforescența este observată de obicei numai în structurile de solvent rigide în care dezactivarea colizională este minimă. Totuși, fosforescența unei soluții este observată, în general, la o temperatură corespunzătoare azotului lichid.

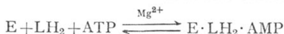
Deoarece, pentru ca o moleculă să prezinte fluorescență sau fosforescență, trebuie să îndeplinească aceleași condiții, compușii care prezintă fosforescență vor prezenta adesea și fluorescență. Cele două fenomene sînt distinse cu ajutorul unui obturator rotativ care introduce o întîrziere în emisie, după activare.

În general, fosforimetria nu este utilizată ca o metodă de analiză de rutină. Metoda este de un real folos, numai dacă alte metode nu dau rezultate în domeniul de concentrații infime (ppm sau părți per miliard).

21.3. CHEMILUMINESCENȚA

Chemiluminescența reprezintă acel fenomen de luminescență, în care energia este furnizată moleculei prin intermediul unei reacții chimice. Cu alte cuvinte, produsul reacției este format într-o stare electronică de excitație. Un excelent exemplu îl reprezintă reacția „licuricilor".

În prezența unei enzime numită luciferază (E), luciferinul (H_2) reacționează cu adenozintrifosfatul (ATP), formînd un complex:



$$E + LH_2 + ATP \xrightleftharpoons{Mg^{2+}} E \cdot LH_2 \cdot AMP$$



$$E \cdot LH_2 \cdot AMP + O_2 \rightarrow E + \text{produși} + AMP + \text{lumină} \qquad (21\text{-}3)$$

Acest complex reacționează apoi cu oxigenul cu emisie de radiație formînd diverși produși. Cantitatea de lumină emisă este proporțională cu concentrația de ATP, atunci cînd concentrația altor reactanți este menținută constantă.

În fig. 21.5 este prezentată o diagramă schematică pentru un instrument utilizat pentru astfel de măsurători:

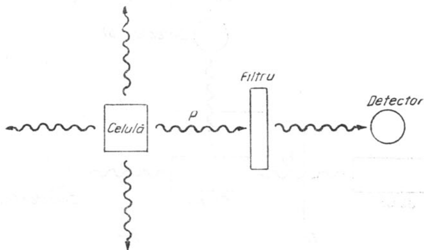


Fig. 21-5. Schema bloc a unui aparat utilizat pentru observarea chemiluminescenței.

Componentele esențiale constau dintr-un sistem de injecție al reactanților, o cameră pentru probă și un detector. Curba de etalonare a intensității luminescenței în funcție de concentrație se poate obține prin injectarea unei concentrații constante de luciferază, sulfat de magneziu și luciferiu, în probe standard de ATP. Această tehnică este foarte utilă deoarece toate microorganismele vii conțin ATP. În consecință, această metodă poate fi folosită pentru determinarea eficacității biocidelor, pentru determinarea efectului medicamentelor și pentru detectarea diverselor microorganisme din alimente.

O altă aplicație, o reprezintă determinarea părților per miliard de NO în aer. În acest caz, măsurătoarea de chemiluminescență se bazează pe reacția în fază gazoasă a NO cu ozonul:



$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$



$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + \text{lumină}$$

Bioxidul de azot, NO_2, excitat din punct de vedere electronic, format în cursul acestei reacții revine la starea normală emițînd energie sub formă de lumină. O tehnică de determinare tipică constă în pomparea aerului care conține NO, cu o viteză constantă, printr-o cameră care conține O_3. Emisia rezultată este înregistrată în mod continuu cu ajutorul unei celule fotosensibile, ca de exemplu un fotomultiplicator.

21.4. DIFUZIUNEA LUMINII

Dacă lumina este trecută printr-o cameră care conține particule în suspensie, radiația poate fi observată sub toate unghiurile. Acest proces, ilustrat în fig. 21.6, poartă numele de difuziune. În urma impactului cu proba, din radiația incidentă, P_0, rezultă o radiație transmisă de intensitate P_t și o radiație difuzată de intensitate P_d. Mărimea radiației difuzate depinde de numărul particulelor aflate în suspensie și de lungimea drumului parcurs de radiație.

Relația:

$$\log \frac{P_0}{P_t} = Kbc \qquad (21\text{-}4)$$

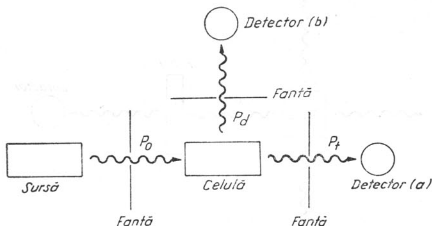


Fig. 21-6. Schema bloc a unui fotometru de dispersie. Poziția detectorului (a) măsoară radiația transmisă. Orientarea detectorului (b) permite măsurarea radiației dispersate.

exprimă dependenţa radiaţiei difuzate (log (P_0/P_t) în funcţie de concentraţia, c, şi lungimea drumului parcurs, b. Constanta de turbiditate, K, este proporţional legată de mărimea şi forma particulelor.

Relaţia dintre radiaţia difuzată, P_d, şi concentraţia, c, este următoarea:

$$\frac{P_d}{P_0} = bk'c$$

unde k' este o constantă depinzînd de sistem.

În fig. 21.6 se prezintă schema bloc a unui instrument simplu. Cu acesta se pot efectua două tipuri de măsurători. În primul rînd, se poate observa cantitatea de lumină trecută prin soluţie (P_0/P_t). Această măsurătoare poartă numele de turbidimetrie.

În al doilea rînd, se poate înregistra radiaţia difuzată, măsurată sub un anumit unghi (de obicei 90°), folosindu-se raportul P_0/P_d. Acest tip de măsurători fac obiectul nefelometriei. Trebuie subliniat faptul că, pe măsură ce scade radiaţia transmisă, creşte radiaţia difuzată.

Difuziunea luminii este folosită pentru determinarea masei moleculare a macromoleculelor şi pentru detectarea punctelor finale, în cazul titrărilor la care produsul formează un precipitat. Măsurătorile turbidimetrice au fost aplicate pentru măsurarea tulburelii soluţiilor şi la determinarea nivelului de smog. De exemplu, materialele aflate sub formă de particule în suspensie din apa din reţeaua potabilă, sînt controlate în general cu ajutorul turbidimetrelor.

21.5. ÎNTREBĂRI

1. Care este diferenţa dintre fosforescenţă şi fluorescenţă?
2. În ce mod este influenţată intensitatea fluorescenţei de mărimea randamentului?
3. Care sînt factorii ce influenţează intensitatea fluorescenţei?
4. Care sînt componentele de bază ale unui fluorometru?
5. Care sînt componentele de bază ale unui fosforimetru?
6. Ce este chemiluminescenţa?
7. În ce condiţii are loc difuziunea luminii?
8. Care este diferenţa dintre turbidimetrie şi nefelometrie?

21.6. PROBLEME

1*. O serie de soluţii (de 50 ml fiecare) conţinînd concentraţii diferite de ioni de zinc au fost complexate cu un exces de 8 hidroxichinolină şi extrase în 100 ml de cloroform.

S-a determinat apoi fluorescenţa fiecărei soluţii, datele fiind cuprinse în tabelul de mai jos.

Zinc (mg/100 ml)	Fluorescenţa înregistrată (T, %)	Zinc (mg/100 ml)	Fluorescenţa înregistrată (T %)
3	15,2	12	61,0
4	20,1	14	72,3
6	31,0	16	85,7
8	39,8	18	95,3
10	51,1	20	100 %

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrşitul cărţii.

O soluţie necunoscută a fost tratată în acelaşi mod ca şi soluţiile standard şi s-a obţinut o fluorescenţă de 37 % T. Să se determine concentraţia zincului, în mg/100 ml şi în moli/litru.

2. Se presupune că, pentru 10,3 μg tetraciclină/ml serum, se înregistrează o fluorescenţă de 53,7 % T. Să se calculeze fluorescenţa obţinută pentru 7,0; 4,3 şi 3,5 g/ml serum.

3. Folosind datele din problema nr. 2 să se determine concentraţia tetraciclinii în serum, dacă fluorescenţa înregistrată este de 37,2 % T.

4*. Folosind datele din problema nr. 2, să se determine cantitatea totală de tetraciclină aflată în sîngele unui cîine, dacă acesta are o cantitate de 1,89 l de sînge şi dacă pentru 1 ml de ser se înregistrează o fluorescenţă de 25,7 % T.

5. O cantitate necunoscută de riboflavină (10 tablete) a fost dizolvată în exact un litru de apă. Din această soluţie s-a luat un mililitru (1,00), s-a diluat pînă la un litru (1,00(şi s-a măsurat fluorescenţa (42,0 % T). O soluţie standard care conţine 9,05 mg riboflavină/litru are o intensitate de fluorescenţă de 32 % T. Care este cantitatea medie de riboflavină aflată în fiecare tabletă?

6*. O soluţie de clorhidrat de tiamină prezintă o fluorescenţă de 52,3 % T. S-a luat o probă de 5,00 ml în care s-au adăugat 5,00 ml dintr-o soluţie standard (0,2 mg de clorhidrat de tiamină/litru). Soluţia obţinută prezintă o intensitate de fluorescenţă de 67,0 % T. Care este concentraţia de tiamină din soluţia necunoscută?

22. METODE DE SEPARARE. INTRODUCERE ÎN CROMATOGRAFIE

Scopul metodelor de separare. Metodele de separare aplicate sistemelor chimice, au ca scop separarea sau împărțirea unui amestec eterogen sau omogen în unitățile sale individuale, în componente sau chiar în elemente.

Diferitele metode de separare aplicate se bazează pe principii chimice și fizice fundamentale binecunoscute.

Unele procedee de separare sînt foarte complicate, dar există și procedee relativ simple.

În ultimul timp, domeniul în care se utilizează metodele de separare a cunoscut o lărgire continuă, elaborîndu-se totodată noi metode de separare. Astfel, multe amestecuri care în trecut erau considerate imposibil sau foarte greu de separat sînt acum separate folosindu-se metode care au intrat în rutină. Ca exemplu pot fi amintiți aminoacizii, pămînturile rare, izolarea a 10 pînă la 40 de atomi ai elementelor transuraniene, izotopi, serii omoloage de molecule organice, mineralele din apă etc.

Separarea poate fi considerată ca un pretratament al probei, prin care sînt îndepărtați componenții, care provoacă interferențe, pe parcursul determinării. Așadar, trebuie să se determine fiecare component al probei care trebuie izolat cu ajutorul unui procedeu de separare. În consecință, se poate alege o metodă de analiză care se bazează numai pe determinarea cantității componentului prezent, în caz contrar, metoda aleasă trebuind să țină cont de posibilele interferențe. Din acest motiv, metodele de separare conferă o selectivitate sporită pentru metodele chimice și instrumentale obișnuite.

Procedeele de separare pot fi utilizate pentru purificare, identificare calitativă sau pentru determinare cantitativă.

Așa după cum s-a menționat, există diferite procedee de separare, unele cunoscute de foarte mult timp (gravimetria și distilarea), în timp ce altele au fost elaborate recent (cromatografia de gaze și cromatografia în strat subțire).

Bineînțeles că, în această carte, nu pot fi discutate toate aceste metode. Scopul acestui capitol este de a da o introducere generală în metodele de separare și în cromatografie. În următoarele cinci capitole sînt discutate mai amănunțit cîteva dintre cele mai importante metode de separare utilizate în chimia analitică.

22.1. CLASIFICAREA METODELOR DE SEPARARE

Clasificarea metodelor de separare a fost făcută ținînd seama de cîteva caracteristici diferite. Astfel, se ține cont dacă aceste metode implică etape de echilibru discrete discontinui sau etape de neechilibre continue. Pe lîngă aceasta, se are în vedere tipul forței implicate, natura metodei: mecanică, fizică sau chimică, precum și tipul echilibrelor eterogene implicate. Toate

Tabelul 22.1. **Metode de separare**

Metoda	Bazele metodei
Precipitare	Solubilități diferite
Distilare	Volatilități diferite
Sublimare	Presiuni de vapori diferite
Extracție	Solubilitatea diferită între două faze
Cristalizare	Proprietăți de solubilitate, de obicei la temperaturi scăzute
Rafinare zonală	Cristalizare, de obicei, la temperatură ridicată
Flotare	Diferențe de densitate între substanță și lichid
Ultrafiltrare	Mărimea substanței și comparația cu dispozitivul de filtrare
Dializă	Osmoza, trecerea unui sistem printr-o membrană
Electrodepunere	Electroliza la electrozi inerți
Metode cromatografice	
Cromatografia de absorbție pe coloană	Distribuția solutului între o fază solidă și o fază lichidă pe o coloană
Cromatografia de repartiție pe coloană	Distribuția solutului între două lichide pe o coloană
Cromatografia pe strat subțire	Adsorbția sau repartiția pe un strat subțire plan
Cromatografia pe hîrtie	Repartiția pe o suprafață de hîrtie plană
Cromatografia de lichide cu înaltă presiune	Cromatografia de lichide pe coloană efectuată sub o presiune interioară ridicată
Cromatografia prin schimb ionic	Schimbul de ioni
Site moleculare	Mărimea solutului
Penetrația prin gel (Filtrare)	Mărimea solutului
Cromatografia de gaze	Distribuția unui solut gazos între un gaz și o fază lichidă sau gazoasă
Electroforeza zonală	Separarea pe o suprafață plană în prezența unui cîmp electric

aceste clasificări prezintă și unele limite. Întrucît metodele de separare se bazează pe proprietăți foarte diverse, ele nu pot fi încadrate într-o singură schemă de clasificare.

În tabelul 22.1 sînt prezentate mai multe metode de separare în concordanță cu cele mai utilizate denumiri folosite, dîndu-se și o scurtă descriere a metodei. În continuare vor fi prezentate metodele cromatografice (cromatografia pe coloană, metodele de cromatografie plană, cromatografia de gaze și cromatografia prin schimb ionic), extragerea cu solvenți și gravimetria (cap. 7).

22.2. CROMATOGRAFIA

Dintre toate metodele de separare, cromatografia are o poziție unică, putînd fi aplicată tuturor problemelor din toate domeniile științei, avînd o răspîndire de-a dreptul explozivă în ultimii 30 de ani. Cromatografia prezintă anumite trăsături comune tuturor metodelor cromatografice, care vor fi prezentate în continuare în acest capitol.

Istoric. Primele experimentări cromatografice au fost realizate la începutul secolului, în mod independent, de către D a v i d D a y, inginer de mine geolog și de M i h a i l Ț v e t, botanist și fizician chimist rus. Lucrările lui D a y au urmărit în principal separarea țițeiului brut din pă-

mîntul Fuller (el și-a denumit procedeul „difuzie fracțională" datorită similitudinilor cu distilarea), în timp ce Ț v e t s-a ocupat de separarea componentelor dizolvate în extractele de plante.

Cercetările lui Ț v e t se pot identifica mai clar cu metodele actuale. O mare parte din terminologia folosită în cromatografia de adsorbție a fost pusă la punct de către Ț v e t. În cadrul experiențelor sale, o probă de extract de frunze în eter de petrol a fost trecută printr-o coloană de $CaCO_3$. Eterul pur a fost trecut în continuare prin coloană, diverșii pigmenți de clorofilă etc., fiind separați într-o serie de zone diferit colorate și ușor de deosebit. Din păcate, deși Ț v e t și-a prezentat în detaliu experiențele în aproape 50 de articole, acestea nu au prezentat interes la timpul respectiv, metodele cromatografice fiind dezvoltate ulterior, de abia la sfîrșitul anilor 1920 și începutul anilor 1930.

Clasificarea cromatografiei. Cromatografia poate fi împărțită în următoarele domenii generale: cromatografia de adsorbție, cromatografia de repartiție, cromatografia de excludere și cromatografia prin schimb ionic. Acestea nu trebuie confundate cu operațiile de laborator. De exemplu, repartiția poate fi făcută pe hîrtie (cromatografia pe hîrtie) într-o coloană (repartiția pe coloană, faza inversă și cromatografia de gaze) sau în strat subțire (cromatografia în straturi subțiri). Principiul fundamental al repartiției este același în toate aceste cazuri. Diferența constă în maniera în care este executat, experimental, efectul de repartiție.

În continuare, trebuie să se țină seama de tipul fazelor prezente. Toate procedeele cromatografice implică o fază mobilă, care trece peste o fază staționară. Așadar, solutul este distribuit între cele două faze, motivul particular pentru modul în care are loc distribuția, reprezentînd cheia sistemului cromatografic.

Cromatografia de adsorbție și de repartiție. În tabelul 22.2 sînt prezentate tipurile combinațiilor de faze. În general, distribuția solutului între cele două faze poate fi descrisă așa cum s-a arătat în fig. 22.1. Cazurile a) și b) din fig. 22.1 sînt similare prin aceea că ambele implică interacțiuni de suprafață. Acest tip de interacțiune (adsorbție) este rezultatul forțelor intermoleculare dintre atomii de la suprafața solidului și moleculele solutului exterior, implicînd una sau cîteva dintre următoarele combinații:

1. Forțe London, între toate suprafețele și moleculele adsorbite.
2. Forțe electrostatice, între suprafețele polare și oricare din moleculele adsorbite sau între suprafețele monopolare și moleculele polare adsorbite.
3. Forțe de transfer de sarcină, între donorii de electroni puternici și acceptori.
4. Formarea legăturilor de hidrogen.

Tabelul 22.2. **Combinații de faze în cromatografie**

Faza staționară	Faza mobilă	Tipul procedeului folosit
Solidă	Lichidă[a]	Absorbția, schimb de ioni[b]; excludere[b]
Solidă	Gazoasă	Adsorbție
Lichidă	Lichiaă	Repartiție
Lichidă	Gazoasă	Repartiție

[a] Este posibilă, de asemenea, adsorbția între faza lichidă mobilă și faza staționară;

[b] Din punctul de vedere luat în discuție, în această categorie intră metodele de schimbare de ioni și de excludere; procesul real implică mai multe aspecte.

Aceste forțe, care conduc la adsorbție fizică, sînt mai slabe decît cele aflate la speciile adsorbite pe cale ionică sau covalentă. Acestea din urmă conduc la chemosorbție și din punct de vedere al aplicațiilor cromatografice, nu sînt la fel de potrivite ca adsorbția fizică. Adsorbanții prezintă două caracteristici importante: faptul că au o mare suprafață și o înaltă porozitate. În unele cazuri, acestea sînt influențate de capacitatea absorbantului de a reține în prezența solventului.

Repartiția este ilustrată în fig. 22.1 *c* și *d*. În ambele cazuri, moleculele solutului se află în echilibru la interfața care separă faza mobilă și faza staționară. În acest caz, solutul este distribuit pretutindeni în faza staționară prin repartiție și nu numai la suprafață, ca în cazul adsorbției. Rezultă deci, că solubilitatea în cele două faze este o parte importantă a repartiției. Dacă sistemul ar fi static și nu dinamic, procesul ar fi, în general identic cu extracția cu solvenți.

Proprietățile specifice și generale care influențează solubilitatea reprezintă parametri importanți în împărțirea solutului între cele două faze. Așadar, forțele care controlează adsorbția sînt și acelea care influențează solubilitatea. De exemplu, legăturile de hidrogen, interacțiunile dipol-dipol și procesele de transfer de sarcină între moleculele de solvent și de solut (procese intermoleculare) influențează solubilitatea. În plus, trebuie luate în considerare și interacțiunile solut-solut și solvent-solvent (procese intramoleculare).

În cadrul metodelor de repartiție, faza lichidă staționară este ținută pe coloană ori pe o suprafață plană prin intermediul unui suport inert. Este rezonabil să ne așteptăm ca în unele cazuri, suportul inert să poată influența acțiunea solutului și să acționeze ca un adsorbant. În mod similar, în adsorbție, adsorbantul poate să rețină ceva din faza lichidă mobilă ca o fază staționară și să producă un efect de repartiție. Așadar, adeseori procesele cromatografice nu reprezintă repartiții sau adsorbții pure.

Cromatografia de excludere. Cromatografia de excludere cuprinde acele procedee cromatografice în care separarea componenților probei are loc conform mărimii moleculare. Unele dintre aceste metode au fost dezvoltate recent și în prezent este convenabil să fie împărțite în două tipuri: penetrația în gel și separarea pe site.

La penetrația în gel, separarea are loc în funcție de mărimea moleculelor solutului. Prin această metodă pot fi separate atît amestecuri de componenți cu masă moleculară redusă, cît și componenți cu masă moleculară mare. Metoda a fost utilizată cu mare succes în separarea zaharurilor, polipeptidelor,

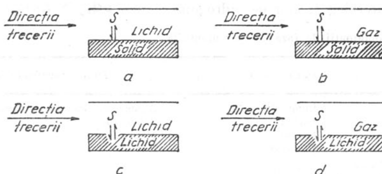


Fig. 22-1. Transferul reversibil al solutului între faza staționară și faza mobilă; S=solut.

proteinelor, lipidelor, asfalturilor, cauciucurilor butilice, polietenelor, polistirenilor, polimerilor siliconici etc. De asemenea, este posibil ca, după o calibrare adecvată, să se determine masele moleculare ale diferiților polimeri, cu lanțuri lungi dintr-un amestec.

Suporții solizi (geluri) utilizați sînt formațiuni tridimensionale de lanțuri de polimeri legate în cruce. Aceste geluri sînt capabile să se îmbibe într-un anumit solvent și, pe măsură ce structura gelului se umflă, cresc spațiile dintre lanțurile de polimer. Pentru un anumit gel, va exista o mărime critică precisă a unei molecule care poate să pătrundă în interior. Moleculele mai mari vor trece nestînjenite prin coloană, în timp ce moleculele mai mici decît mărimea critică vor fi întîrziate, în mod diferențiat, în funcție de mărimea lor.

În afară de factorii de mărime (masa moleculară, moleculă liniară, moleculă spiralată etc.) trebuie luat de asemenea în considerare și rolul factorilor de adsorbție, de repartiție și electrici. În fig. 22.2 sînt prezentate cîteva separări tipice.

Cele mai utilizate materiale pentru separările pe site sînt zeoliții (aluminosilicați metalici) naturali și sintetici. Un zeolit tipic, numit și sită moleculară, constă dintr-o formulă de bază de tipul $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, unde M este un cation de valență n și conține cavități și canale permanente în structura sa. Tocmai mărimea acestor cavități determină proprietățile de sită ale zeoliților, în timp ce mărimea ariei suprafeței și disponibilitatea de M, Al, Si și O în structura zeolitului determină proprietățile sale de adsorbție.

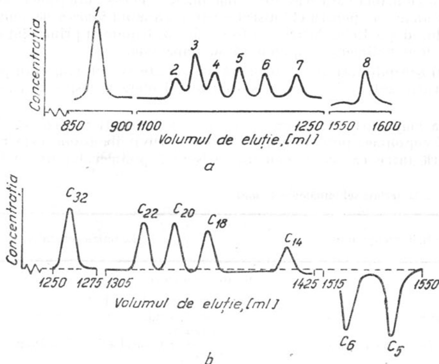
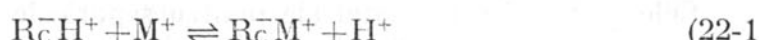


Fig. 22-2. Exemple privind cromatografia de exludere cu penetrație prin gel: (a) separarea trigliceridelor. Coloana: 160 ft×3/8 in, debitul: 0,4 ml/min; umplutura: gel de polistiren 500 Å — divinilbenzen; picuri; *1* — polistiren; *2* — triarchidină; *3* — tristearină; *4* — tripalmitină; *5* — trimiristină; *6* — triaurină; *7* — tricaprin; *8* — *o*-diclorbenzen; (*b*) separarea hidrocarburilor. Condițiile coloanei sînt aceleași ca la punctul a. Picurile răsturnate apar deoarece detecția lor s-a făcut prin indicele de refracție.

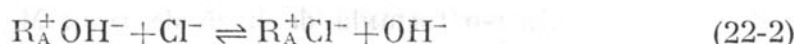
Cromatografia prin schimb ionic. În cromatografia prin schimb ionic există posibilitatea unui schimb de ioni reversibil între ionii dintr-o fază lichidă (fază mobilă) și o substanță solidă, insolubilă conținînd ansambluri ionice (fază solidă). Zeoliții pot acționa ca schimbători de ioni.

În mod obișnuit, în zeolit, M este un ion de sodiu și poate fi schimbat cu alți cationi. (Acesta este principiul dedurizării apei. Zeoliții sînt adesea folosiți pentru a schimba ionii de Na^+ cu ionii de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} și alți cationi multivalenți aflați în apa dură). Există cîteva tipuri de schimbători de cationi și anioni naturali și sintetici (v. tabelul 22.3).

În general, faza solidă poate fi descrisă ca o matrice polimerică, o rețea cristalină sau o substanță naturală modificată conținînd grupări fixe de ioni și contraioni mobili cu sarcină opusă. Aceste faze solide sînt insolubile, permeabile, schimbă ionii pe baze stoechiometrice și tind să prezinte o selectivitate bine definită pentru un ion față de altul. Schimbătorii cationic schimbă cationi, în timp ce schimbătorii anionici schimbă anioni:



$$R_C^- H^+ + M^+ \rightleftharpoons R_C^- M^+ + H^+ \quad (22\text{-}1$$



$$R_A^+ OH^- + Cl^- \rightleftharpoons R_A^+ Cl^- + OH^- \quad (22\text{-}2)$$

unde R_c și R_A sînt schimbători cationici și anionici conținînd ansambluri de ioni negativi, respectiv pozitivi.

Introducerea conceptului de schimb ionic a apărut în 1850 cînd a fost descris pentru prima oară schimbul ionic din sol. Totuși, din punct de vedere al chimiei analitice, pentru chimistul analist schimbul ionic a devenit important de abia după 1935. Atunci au fost sintetizați pentru prima dată schimbători de ioni polimerici capabili să schimbe ioni.

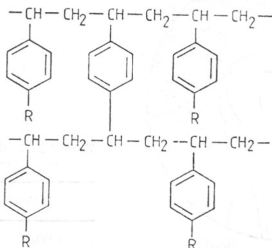
Acești schimbători aveau o înaltă capacitate de schimb, erau penetrați rapid de către solvenți, posedau stabilitate și ofereau răspunsuri reproductibile.

Marea majoritate a schimbătorilor de ioni utilizați se bazează pe structura unui copolimer polistiren-divinilbenzen. Divinilbenzenul este un agent de legătură între catene și conferă rezistență polimerului unind lanțurile

Tabelul 22.3. **Materiale schimbătoare de ioni**

Materiale anorganice	Materiale organice
	Schimbători cationici
Naturali: zeoliți, argile Sintetici: MgO, SiO_2, Al_2O_3, SiO_2—Al_2O_3	Naturali: turbă, lignit Modificați: cărbune natural sulfonat și lemn Sintetici: matrice de rășină polimerizată conținînd poziții de schimb acide
	Schimbători anionici
Naturali: dolomită Sintetici: silicații metalelor grele	Sintetici: matrice de rășină polimerizată conținînd poziții de schimb bazice

în diverse poziții. Structura unei rășini tipice schimbătoare de cationi și anioni este:



unde R este $-SO_3^-H^+$ sau $-CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$.

Polimerul sulfonat este un schimbător de cationi puternic acid, în timp ce rășina aminică cuaternară este un schimbător de anioni puternic bazic. Amîndoi sînt electroliți puternici (100% ionizați) tipici, insolubili. Schimbul poate fi reprezentat astfel:



$$\text{Res } SO_3-H^+ + Na^+ \rightleftharpoons \text{Res } SO_3^-Na^+ + H^+ \qquad (22\text{-}3)$$

și



$$\text{Res} NR_3^+Cl^- + OH^- \rightleftharpoons \text{Res } NR_3^+OH^- + Cl^- \qquad (22\text{-}4)$$

unde Res este radicalul de rășină.

Legătura între catene este foarte importantă întrucît afectează două dintre proprietățile schimbătorului de ioni: rezistența și capacitatea de umflare. Pe măsură ce în schimbătorul de ioni descresc legăturile între catene, crește capacitatea de umflare a schimbătorului de ioni. În plus, acest fapt este însoțit de o creștere a tendinței de rupere a lanțurilor polimerice.

Majoritatea pozițiilor de schimb sînt localizate în interiorul schimbătorului de ioni (vezi fig. 22.3). Dacă aceste poziții sînt accesibile schimbătorul trebuie să se umfle astfel ca solventul să poată pătrunde în interiorul schimbătorului. În general, pentru rășinile comerciale se utilizează legături în procent de 8–12%.

Într-o matriță polimerică pot fi introduse și alte tipuri de grupări funcționale (tabelul 22.4). Pentru unele dintre acestea nu este corespunzătoare matricea de polimer polistiren-divinilbenzen. Toți schimbătorii de cationi din tabelul 22.4 sînt schimbători de ioni slab acizi, cu excepția schimbătorului de ioni sulfonic. Ei vor acționa la fel ca electroliții slabi prin aceea că vor disocia numai într-un interval de pH limitat.

De exemplu, schimbătorul de ioni carboxilic poate fi folosit ca schimbător de ioni numai peste pH 4. În mod similar, schimbătorii de ioni baze slabe (toți din tab. 22.4 cu excepția $R_4N^+OH^-$) nu pot fi utilizați ca schimbători de ioni în soluții bazice datorită disocierii incomplete. De asemenea, este posibil ca într-o matrice polimerică să fie introduse grupurile chelatice și oxido-reducătoare.

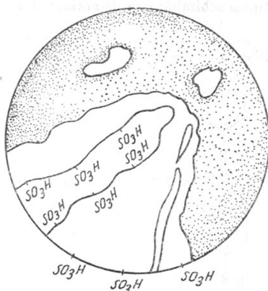


Fig. 22-3. Schimbător de cationi tipic, ilustrînd pozițiile de schimb interioare și exterioare.

Tabelul 22.4. **Grupuri funcționale uzuale pentru schimbători de ioni**

Cation	Anion
$—SO_3H$	$—NH_2$
$—CO_2H$	$—NHR$
$—OH$	$—NR_2$
$—SH$	$—NR_3^+$
$—PO_3H_2$	

22.3. NOȚIUNI GENERALE

În cadrul metodelor cromatografice, există multe asemănări în tehnicile experimentale, condițiile de lucru și principiile de bază. În cele ce urmează sînt prezentate aceste caracteristici comune.

În general, cromatografia servește, în principal, ca un instrument pentru separarea amestecurilor de molecule cunoscute sau necunoscute. Aceasta se realizează prin percolarea unei faze mobile, care conține amestecul, peste o fază staționară întinsă și voluminoasă, care prezintă, de obicei, o suprafață considerabilă. Dacă sînt alese condițiile adecvate, separarea are loc la interfază datorită diferențelor de retenție a diferitelor tipuri de molecule din amestec către una din faze.

Procedeele experimentale principale includ prepararea fazei staționare, introducerea probei, trecerea probei peste faza staționară și colectarea componenților individuali pentru determinări cantitative sau calitative. Dacă faza staționară este introdusă într-un tub, pentru această metodă se folosește termenul de **cromatografie pe coloană.** În contrast cu aceasta, sistemele subțiri, plate cum ar fi hîrtia ori straturile subțiri reprezintă **metode plane.**

În cromatografia de adsorbție, materialul solid servind drept fază staționară este **adsorbantul,** în timp ce în cromatografia de partiție solidul inert utilizat pentru a reține o peliculă lichidă poartă denumirea de **suport.**

Trecerea fazei mobile peste adsorbant sau suport poartă numele de **developare** și, în timpul acestui proces, componenții probei se separă singuri în **zone** sau **benzi.** Eluția este procesul de developare, iar faza mobilă folosită pentru developare este agentul de eluție. În cele din urmă zonele sînt detectate sau vizualizate.

O cromatogramă reprezintă tot acest proces și poate fi descrisă drept o reprezentare a concentrației componenților probei în funcție de **timpul de eluție** sau de **volumul de eluție** (respectiv **timpul de retenție** sau **volumul de retenție**).

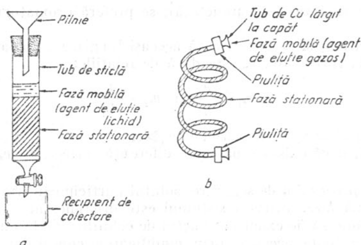


Fig. 22-4. Coloane tipice: (*a*) cromatografia de lichide pe coloană; (*b*) cromatografia de gaze.

Dinamica procedeului cromatografic. O imagine fizică a ceea ce se întîmplă într-un sistem cromatografic este ilustrată în mod sugestiv examinînd cromatografia pe coloană. Această imagine este valabilă, de asemenea, cel puţin în principiu, şi pentru metodele de cromatografie plană.

În cromatografia pe coloană faza staţionară este plasată sub formă de pastă într-un tub cilindric care este astupat la partea de jos cu un tampon din vată de sticlă sau cu un disc poros inert. Proba este dizolvată într-o cantitate minimă de solvent, apoi este trecută prin coloană odată cu fazele mobile lichide (în cromatografia gazoasă coloana este uscată). În fig. 22.4 sînt prezentate două coloane tipice.

Dacă sînt alese condiţii de eluţie adecvate, fiecare solut din amestec va apare la partea de jos a coloanei în funcţie de volumul de eluţie sau de timpul de eluţie.

În fig. 22.5 este prezentată în funcţia de timp succesiunea proceselor care au loc în coloană în timpul cuprins între intrarea şi ieşirea probei din coloană. Este preparată o coloană tipică (a) şi o probă dintr-un amestec simbolizat cu X este transferată în coloană (b). În (c) proba trece în coloană şi, pe măsură ce trece agentul de eluţie, începe să aibă loc separarea amestecului X(d). Un flux continuu de agent de eluţie are drept rezultat o separare completă a amestecului X(e). Dacă, pe măsură ce iese din coloană, efluentul este analizat, se obţine o cromatogramă aşa cum este prezentată în (f). În majoritatea cazurilor, cromatograma apare fie ca un pic (vîrf) de eluţie bine definit de forma clopotului lui Gauss (linia continuă din fig. 22.5 *f*),

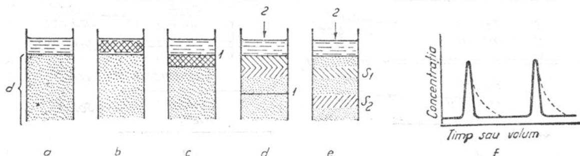


Fig. 22-5. Etapele separării unui amestec format din doi componenţi (*1*) frontul de probă solvatată (probă-solvent) şi (2) adăugarea re agent de eluţie.

fie ca un pic cu trenare (linia punctată); se preferă cromatograma de formă gaussiană.

Ambii soluți S_1 și S_2 traversează aceeași lungime a coloanei (d). Ca urmare, viteza de traversare, v, este dază de relațiile:

$$v_{s_1} = \frac{d}{t_{s_1}} \text{ și } v_{s_2} = \frac{d}{t_{s_2}} \tag{22-5}$$

unde t este timpul de apariție, astfel ca $v_{s_1} \gg v_{s_2}$.

În general, dacă există o oarecare diferență între v_{s_1} și v_{s_2} separarea ar fi posibilă.

În timpul procesului de separare, solutul participă în transferul de masă dintre cele două faze. Întrucît sistemul este dinamic, nu este întotdeauna posibil ca sistemul să fie exact la punctul de echilibru de la un capăt la altul al coloanei. Cu toate acestea, prin modificarea condițiilor experimentale în general, experimentul cromatografic este executat pe cît posibil cît mai aproape de echilibru. Figura 22.6 ilustrează cele două tipuri de transfer care pot apare între faze. În fig. 22.6 *a* este ilustrat transferul prin adsorbție (schimb de ioni și excluziune) între un lichid sau gaz și o fază solidă, în timp ce fig. 22.6 *b* reprezintă transferul de masă prin repartiție între o fază lichidă sau gazoasă și o fază lichidă. Așa cum s-a arătat anterior, factorii care influențează diferențele de transfer de masă sînt legăturile de hidrogen, schimbul de ioni, solubilitatea și diferite tipuri de forțe polare și interacțiuni.

Developarea cromatografică. Developarea cromatografică poate fi realizată prin patru metode diferite: eluția, eluția variabilă, analiza frontală și dislocuirea. Deși, în mod teoretic, este posibil ca fiecare dintre acestea să fie aplicate în toate metodele cromatografice, în practică, pentru o metodă specifică sînt utilizate numai acelea care oferă avantaje evidente. În general, eluția se folosește pe scară mai largă decît celelalte metode.

Eluția. În cadrul acestei metode, proba cuprinsă într-un volum foarte mic de solvent este adăugată în coloană. După care, prin coloană este trecut un amestec de eluție care face ca soluții să se deplaseze cu viteze diferite. În cazul adsorbției, separarea are loc datorită diferențelor în afinitatea de adsorbție a soluțiilor, în timp ce în cazul partiției, separarea are loc datorită diferenței în capacitatea solutului de a se repartiza el însuși. Această metodă de developare este foarte flexibilă și este utilizată în toate metodele cromatografice.

Eluția variabilă. Developarea prin eluție variabilă „cu gradienți" se caracterizează printr-o modificare intenționată a condițiilor de eluție. Inițial,

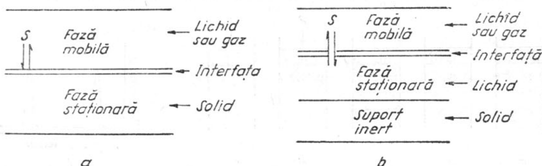


Fig. 22-6. Transferul de masă al solutului între cele două faze: (*a*) solutul participă în adsorbție și (*b*) solutul participă în repartiție; S=solut.

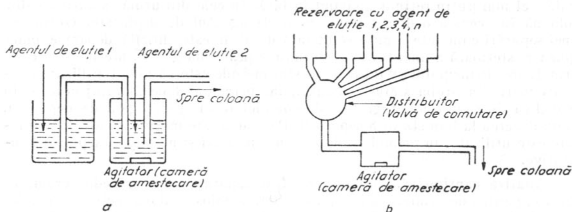


Fig. 22-7. Dispozitive pentru eluţia cu gradient.

experimentul cromatografic este executat în condiţii proaste de eluţie trecîndu-se apoi treptat la condiţii excelente de eluţie (puterea de eluţie a solventului care intră în coloană se schimbă, în mod continuu, crescător).

În fig. 22.7 sînt prezentate două metode experimentale pentru schimbarea puterii de eluţie. În cea mai simplă dintre ele (în fig. 22.7 *a*), agentul de eluţie este amestecat în agitator şi puterea sa de eluţie este controlată prin distribuirea componenţilor de eluţie în agitator. În fig. 22.7 *b* este reprezentat un mod mult mai complex pentru a controla variaţia condiţiilor de eluţie, întrebuinţîndu-se o valvă de comutare (un distribuitor) automată.

Caracterul camerei de amestecare şi proporţiile în care sînt amestecaţi componenţii de eluţie vor determina modul în care variază condiţiile de eluţie: liniar sau exponenţial. În general, cu cît este mai asemănătoare comportarea cromatografică a componenţilor amestecului, cu atît mai gradată va fi variaţia, în ceea ce priveşte obţinerea separării. În mod uzual, variaţia implică o modificare a *p*H-ului, în compoziţia solventului sau în concentraţia ionică. Această metodă este utilizată pentru a îngusta zonele de trenare sransformîndu-le în zone cu aspect gaussian bine definit şi pentru a separa toluţi foarte înrudiţi.

De asemenea, pentru developare se poate utiliza şi modificarea temperaturii.

Analiza frontală. Această metodă de developare este caracterizată printr-o trecere continuă a soluţiei de probă prin coloană. În timpul trecerii, se acumulează diverşi soluţi într-o ordine de eluţie. De exemplu, în absorbţie solutul care este cel mai puţin adsorbit concentrează în partea din faţă, iar cel mai adsorbit este ultimul. Deoarece proba este turnată continuu în coloană, numai primul component poate fi izolat liber faţă de ceilalţi.

Analiza frontală este utilizată în principal pentru purificarea solutului reţinut cel mai puţin. În cadrul acestui procedeu se foloseşte în mod uzual şi reciclarea. Din aceste motive, această metodă de developare este utilizată mai mult în uzinele pilot şi în operaţiuni comerciale decît în aplicaţii analitice.

Procedeul deplasării. În cadrul acestei metode, proba este introdusă în coloană şi apoi prin coloană este trecut agentul de deplasare. Un agent de deplasare adecvat este acela care este reţinut de către coloană în mod preferenţial. Pe măsură ce se menţine debitul de agent de deplasare, creşte zona sa de retenţie făcînd ca toţi ceilalţi soluţi să fie împinşi înainte de către „deplasant". Drept rezultat apare alinierea soluţiilor într-o retenţie secven-

ţială, cel mai puţin reţinut apărînd în faţă. În cele din urmă, soluţii ies din coloană în această ordine fiind urmaţi de agentul de deplasare. Obţinerea unei separări complete a unui solut faţă de altul este dificilă deoarece marginea posterioară a unei zone se suprapune peste marginea anterioară a celei următoare. Principalul avantaj al acestei metode este că pot fi utilizate cantităţi mari din proba supusă analizei, iar principalul dezavantaj constă în faptul că sistemul cromatografic este complet încărcat cu agent de deplasare după ducerea la bun sfîrşit a separării. Pentru aceste motive, eluţia de deplasare este utilizată, în primul rînd, pentru purificări şi nu pentru separări cantitative.

Analiza cantitativă. După ce au fost separaţi prin procedee cromatografice, pentru determinarea componenţilor, se folosesc două metode generale. În cadrul primei metode, fiecare component este colectat într-un container separat şi apoi determinat printr-un procedeu chimic sau instrumental adecvat. A doua metodă se bazează pe faptul că aria de sub fiecare pic (vîrf) cromatografic este direct proporţională cu concentraţia componentului corespunzător acestui maxim. În cele ce urmează, sînt descrise pe scurt metodele corespunzătoare pentru determinarea acestor arii. Acestea se aplică la toate metodele cromatografice de coloană; aplicarea lor la metodele plane este descrisă în cap. 25.

Pentru determinarea suprafeţelor picurilor şi corelarea acestora cu concentraţia există cîteva metode. Acestea sînt: înălţimea picului, triangulaţia, planimetria, tăierea şi cîntărirea picului şi integrarea digitală electronică sau pe disc. Toate necesită o introducere îngrijită a probei, echilibre cromatografice corespunzătoare în coloană, un debit cunoscut şi reproductibil pentru faza mobilă, un detector de răspuns rapid, eficient şi fiabil şi un înregistrator precis şi sensibil.

Odată ce suprafeţele sînt determinate, pot fi întocmite curbe de calibrare prin care ariile unei serii de etaloane sînt înregistrate în funcţie de concentraţia fiecărui etalon. Proba necunoscută este cromatografiată în aceleaşi condiţii şi obţinînd aria picului său, concentraţia este determinată cu ajutorul curbei de calibrare.

De asemenea, se poate utiliza un procedeu standard intern. În general, acesta este utilizat în mod obişnuit numai în cromatografia gazoasă (cap. 24).

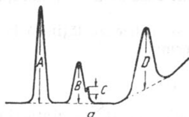
Metoda înălţimii picului. Înălţimea picului este măsurată ca distanţa de la linia de bază pînă la vîrful picului, aşa cum se arată în fig. 22.8 *a*. Pentru a obţine cele mai bune rezultate, picul trebuie să fie bine definit, de formă gaussiană şi complet separat de alte picuri. Astfel, dacă picul se consideră a fi un triunghi, înălţimea sa este proporţională cu aria, care la rîndul ei este proporţională cu concentraţia. Dintre toate metodele aceasta este cea mai rapidă şi, în general, cea mai uşor de executat.

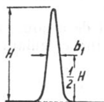
Dacă picurile nu sînt complet definite, linia de referinţă se identifică aşa cum se arată în fig. 22.8 *a*.

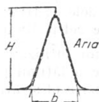
Abaterile de la linia de referinţă conduc la erori substanţiale. Un alt dezavantaj îl prezintă faptul că domeniul liniar pentru calibrarea curbei înălţimii picului este destul de mic.

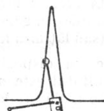
Triangulaţia. Metodele din cadrul acestui grup se bazează pe faptul că picurile cromatografice pot fi aproximate ca un triunghi. Acest fapt este ilustrat în fig. 22.8 *b* şi *c*.

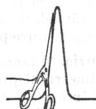
În prima, aria este calculată prin înmulţirea înălţimii picului cu lăţimea acestuia la jumătatea înălţimii lui.

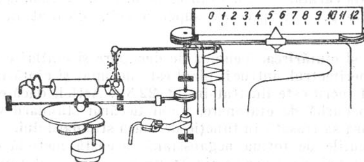


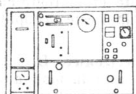


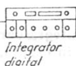


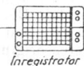


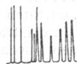




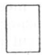


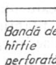
















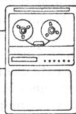


Fig. 22-8. Metode de măsurare a ariei picului în cromatografie.

Lățimea b_1 la 1/2 din înălțimea picului este utilizată pentru a elimina erorile datorate trenării sau altor factori care ar avea tendința de lărgire a bazei picului.

În cadrul celei de a doua metode, se utilizează lățimea la baza picului (fig. 22.8 *c*) aria fiind calculată prin formula:

$$A = \frac{1}{2} b_1 H$$

Pe lîngă dezavantajele primei metode, aceasta prezintă și alte dezavantaje datorate lărgirii la bază și dificultății de trasare a tangentelor la pic pentru a-i identifica baza. Datorită acestor erori, se preferă prima metodă deși ambele sînt relativ simple și rapide. În general, metodele de triangulație necesită un raport între pic și bază (sau lățimea la 1/2 *H*) de cel puțin 5 la 10.

Planimetria. Planimetrul este un dispozitiv mecanic utilizat pentru trasarea perimetrului picului. Rezultatul este o integrare a lățimii picului, aria sa fiind înregistrată direct pe o scală gradată. Dispozitivul și utilizarea sa sînt prezentate în fig. 22.8 *d*.

Utilizarea unui planimetru este greoaie și cere operatorului multă pricepere și răbdare. Spre deosebire de metodele de triangulație, în acest caz se măsoară aria adevărată. În consecință, picurile de formă negaussiană sînt prelucrate cu un grad de precizie superior celui obținut în cazul folosirii triangulației.

Decuparea și cîntărirea. Tehnica de decupare și cîntărire este o metodă care folosește perimetrul, întrucît picul este decupat și cîntărit pe o balanță analitică. Acest lucru este ilustrat în fig. 22.8 *e*. Astfel, dacă este necesar să fie preparată o curbă de etalonare, picul fiecărui standard va fi decupat, cîntărit, iar masa sa trasată în funcție de masa standardului.

Pentru picurile de formă negaussiană, această metodă este preferată în locul triangulației, deoarece se cîntărește masa întregului pic.

Totuși, metoda necesită mai mult timp decît triangulația. De asemenea, precizia și exactitatea metodei depinde foarte mult de calitatea și uniformitatea hîrtiei înregistratorului. Deoarece prin decupare cromatograma este distrusă, adeseori aceasta este mai întîi xeroxată și apoi este decupată, fie copia xerox, fie înregistrarea originală.

Integratoare mecanice cu disc și integratoare electronice. Discul integrator este un dispozitiv mecanic care, în esență, execută în mod automat ceea ce planimetrul face prin folosire manuală. Înregistratorul este echipat cu un disc integrator și acționează o a doua peniță. În acest fel, odată cu cromatograma se furnizează și o înregistrare permanentă a integrării.

Integratoarele electronice utilizate sînt, în general, de două tipuri: integratoare digitale cu timp real și computere digitale. Amîndouă sînt foarte precise și elimină folosirea înregistratoarelor și limitările lor inerente. Întrucît scopul cărții de față nu este acela de a intra în detalii privind integratoarele electronice, se poate spune că, în principial, ele transformă semnalul cromatografic într-o formă numerică. Cu ajutorul tehnologiilor moderne de lucru pentru computere, se determină nu numai aria picului, dar pot fi prelucrate și toate informațiile privind calculele și interpretările.

Integratorul mecanic cu disc și sistemele de integrare electronice sînt ilustrate în fig. 22.8 *f* și *g*.

Acuratețea și precizia. Clasificarea metodelor din punctul de vedere al acurateței și al preciziei determinării ariei este destul de dificilă deoarece,

într-o separare cromatografică reală, factorul limitativ poate fi găsit în cromatografie sau în controlul parametrilor instrumentali. Totuși, în condiții ideale, cele mai slabe rezultate din punct de vedere al acurateței și al preciziei, sînt date de planimetrie și triangulația $A = \frac{1}{2} bH$, iar cele mai bune de către integrarea pe disc și electronică.

În ceea ce privește acuratețea și precizia metoda triangulației utilizînd înălțimea maximului × lățimea la $1/2\,H$, metoda înălțimii maximului și metoda decupării și cîntăririi dau rezultate intermediare, ultima fiind cea mai bună dintre ele.

22.4. CONCEPTE FUNDAMENTALE

Valoarea distribuției. Unul dintre conceptele fundamentale, avînd și o deosebită semnificație practică, este relația care descrie cantitatea de solut reținută de către o fază în relație cu altă fază. În forma sa generală, relația poate fi exprimată sub forma unui coeficient de distribuție, K:

$$K = \frac{C_1}{C_2} \tag{22-6}$$

unde C_1 și C_2 sînt concentrațiile solutului în faza 1 și, respectiv, faza 2. Această ecuație de bază poate fi modificată în cazul unei metode cromatografice specifice. Valoarea lui K este dependentă de temperatură și presiune și independentă față de concentrație. Totuși, în practică, K este independent față de concentrație numai pe un interval de concentrație limitat.

În metodele de repartiție, coeficientul de distribuție este denumit coeficient de repartiție (aplicat și extracției cu solvent). De asemenea, C_1 este concentrația solutului în faza staționară C_s, iar C_2 este concentrația solutului în faza mobilă, C_M. Relația se scrie sub forma:

$$K_r = \frac{C_s}{C_M} \tag{22-7}$$

Cu cît valoarea lui K_r este mai mare, cu atît este mai mare retenția solutului în faza staționară.

Coeficientul care descrie adsorbția este definit ca un coeficient de repartiție, exceptînd faptul că C_s este cantitatea de solut adsorbită de către faza staționară și C_M este cantitatea de solut din faza mobilă, ambele fiind exprimate în aceleași unități de măsură.

Așadar, un coeficient de adsorbție cu o valoare ridicată indică o retenție înaltă pentru solut.

În cadrul schimbului ionic, coeficientul de distribuție este modificat pentru a ține cont de volumul soluției și de masa rășinii. Deci:

$$K_D = \frac{\text{cantitatea de ioni din rășină/gram de rășină}}{\text{cantitatea de ioni în soluție/mililitru de soluție}} \tag{22-8}$$

și este denumit coeficientul de distribuție în baie.

În cadrul metodelor plane, retenția soluțiilor, indiferent dacă se face prin repartiție, sau adsorbție, este descrisă prin migrația lor relativ la migrarea

agentului de eluţie. Acest raport este simbolizat R_f şi R_R, unde R_f este pentru curgerea liniară într-o singură direcţie, iar R_R pentru curgerea liniară într-o direcţie radială. Amîndouă rapoartele sînt definite astfel:

$$R_f \text{ (sau } R_R) = \frac{\text{distanţa parcursă de solut}}{\text{distanţa parcursă de faza mobilă}} \qquad (22\text{-}9)$$

Pe măsură ce R_f creşte, retenţia solutului scade.

Valoarea lui R variază în funcţie de tipul migraţiei de adsorbant şi de solvent. În cadrul metodelor de repartiţie efectele concentraţiei sînt minore, pe cînd în adsorbţie, în mod obişnuit, valoarea lui R scad o dată cu micşorarea concentraţiei solutului. În plus, pentru a obţine pentru R valori reproductibile, trebuiesc controlate condiţiile experimentale, cum ar fi: solventul, adsorbantul, porozitatea, concentraţia solutului şi temperatura.

Rezoluţia. Eficacitatea separării va fi determinată de către doi factori: distanţa dintre zonele centrale pe măsură ce ele migrează şi compactitatea zonelor. Pe măsură ce creşte distanţa dintre zonele de centru, creşte şi gradul de separaţie, iar măsurarea acestei diferenţe este numită rezoluţie.

Totuşi, pe măsură ce zonele coboară, ele au o tendinţă de împrăştiere şi de lărgire şi, chiar în cazul în care zonele centrale sînt bine separate, pot apare suprapuneri. Acest lucru este ilustrat în fig. 22.9, unde volumele picurilor sînt de aceeaşi valoare. Pe parcursul de la *a* la *c* apare dispersia zonelor, care conduce la suprapuneri, chiar dacă picurile rămîn separate la aceeaşi distanţă.

În general, se poate arăta că, rezoluţia este influenţată de către coeficientul de distribuţie al celui de al doilea component dintr-un amestec de doi componenţi, de selectivitate şi de numărul de talere teoretice corespunzătoare celui de al doilea component. Pe măsură ce fiecare dintre acestea creşte, se va mări şi rezoluţia celor doi componenţi.

În fig. 22.10 se ilustrează modul în care rezoluţia poate fi mărită prin schimbarea condiţiilor din coloană. În cazul curbei *a* se obţine o rezoluţie slabă. În cazul curbei *b*, eficienţa coloanei, care este reprezentată de numărul de talere teoretice, este mărită, prin schimbarea parametrilor coloanei cum ar fi: viteza de curgere, mărimea particulei, diametrul coloanei şi temperatura coloanei.

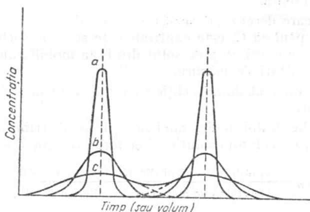


Fig. 22-9. Efectul dispersiei zonelor. (În ipoteza că ariile, aflate sub picul fiecărui component, sînt egale).

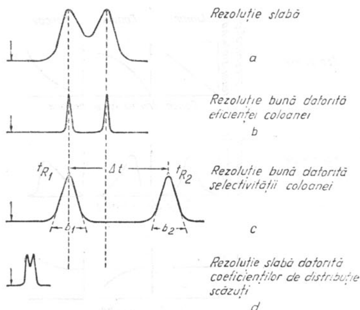


Fig. 22-10. Modificările rezoluţiei datorită modificărilor eficienţei coloanei, selectivităţii şi coeficienţilor de distribuţie.

În cazul curbei *c*, rezoluţia este mărită prin îmbunătăţirea selectivităţii, adică printr-o alegere mai favorabilă a ansamblului fază staţionară, fază mobilă. Atunci cînd condiţiile experimentale conduc la coeficienţi de distribuţie mici, rezultă şi o selectivitate mică, deci se va obţine şi o rezoluţie slabă. Acest lucru este ilustrat de curba *d*.

Rezoluţia poate fi calculată cu ajutorul ecuaţiei (vezi şi fig. 22.10 *c*)

$$R=\frac{t_{R_2}-t_{R_1}}{(b_2+b_1)/2}=\frac{2\Delta t}{b_2+b_1}$$

în care t_R este timpul de reţinere al compuşilor 1 şi 2, iar *b* este lăţimea bazei picului, în unităţi de timp, pentru picurile 1 şi 2. Dacă în cromatogramă se foloseşte volumul de retenţie, în locul timpului de retenţie, atunci distanţa dintre cele două picuri şi lăţimea lor se exprimă în unităţi de volum.

Forma picului. Atunci cînd coeficientul de distribuţie nu depinde de concentraţie, reprezentarea grafică a concentraţiei în faza staţionară în funcţie de concentraţia în faza mobilă va fi liniară. O reprezentare grafică de acest tip este denumită izotermă. În mod obişnuit, se întîlnesc şi izoterme neliniare, în special de tipul convex. Cele trei tipuri de izoterme posibile sînt ilustrate în fig. 22.11. De asemenea, sînt ilustrate formele picurilor cromatografice rezultante şi modul în care retenţia se schimbă, în funcţie de mărimea probei, pentru fiecare dintre izoterme. În general, izotermele liniare convexe sînt găsite, în mod experimental, în toate domeniile cromatografiei. Spre deosebire de acestea, izotermele concave, atunci cînd sînt observate, apar numai în cazul cromatografiei de repartiţie. Acestea sînt, în mod obişnuit, rezultatul supraîncărcării coloanei cu o cantitate excesivă de probă. Aşa cum se arată în fig. 22.11, o izotermă concavă produce o creştere a timpului de retenţie, odată cu creşterea mărimii probei, în timp ce, pentru izotermele convexe se observă fenomenul invers.

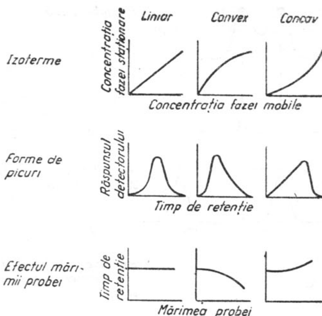


Fig. 22-11. Izoterme cromatografice și efectul lor asupra formei picului și a timpului de retenție.

Selectivitatea. Selectivitatea este o măsură a preferinței pe care o fază staționară o arată, pentru un anumit solut, în comparație cu altulși se exprimă sub forma unui raport. Așadar, prin definiție:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2} \tag{22-10}$$

în care K_1 și K_2 sînt coeficienții de distribuție, pentru doi soluți diferiți. Alegerea, care dintre ei este K_1 și care K_2, este arbitrară, totuși, pentru conveniență, în mod obișnuit, K_1 este desemnat drept solutul care se mișcă mai încet.

În esență, α descrie viteza de migrare relativă a doi soluți și este, în consecință, o măsură directă a separării unei zone față de alta. Cu cît este mai mare diferența dintre valorile de distribuție, cu atît mai mare este valoarea lui α și, deci, cu atît mai bună este separarea.

Eficiența. În cromatografie, eficiența poate fi exprimată în mod cantitativ prin numărul de talere teoretice. N sau prin înălțimea echivalentă a unui taler teoretic, H. Cele două exprimări sînt legate prin formula:

$$H = \frac{L}{N} \tag{22-11}$$

în care L este lungimea coloanei.

În general, un taler teoretic poate fi definit ca lungimea coloanei în care solutul suferă o echilibrare completă între cele două faze.

Numărul de talere este dat de relația:

$$N = 16\left(\frac{V_R}{B}\right)^2 \tag{22-12}$$

în care: V_R este volumul de retenție; B — lățimea picului de eluție, în unități de volum (vezi fig. 22.12).

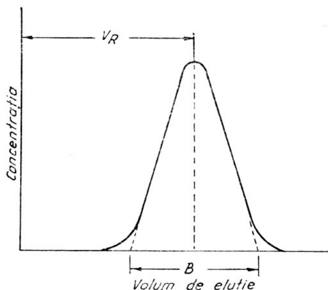


Fig. 22-12. Calculul numărului de talere pe baza picului de eluție.

În ecuația (22-12), volumul de retenție poate fi înlocuit prin timpul de retenție, ceea ce înseamnă că lățimea este măsurată în unități de timp.

Așa cum s-a arătat în fig. 22.9, o micșorare a eficienței coloanei este indicată de dispersia zonelor. Într-o coloană (sau strat), dispersia zonelor are ca origine trei surse principale: curgerea pe traiectorii multiple, difuzia moleculară și natura transportului de masă. Acestea sînt descrise pe scurt în paragraful următor.

Semnificația curgerii pe traiectorii multiple este aceea că moleculele unei probe vor trece prin coloană cu viteze diferite. De exemplu, mărimea, forma și aglomerarea particulelor vor determina felul traiectoriei accesibile pentru trecere. Difuzia moleculară descrie mișcarea de îndepărtare, în sens longitudinal, față de o zonă compactă, pe măsură ce banda trece prin coloană.

În general, acest efect este minor în comparație cu celelalte două, în afara cazului în care se folosesc viteze de curgere foarte, foarte mici.

Efectele transferului de masă reprezintă, în majoritatea cazurilor factorul principal care contribuie la dispersia zonelor. În mod continuu, moleculele de solut trec din faza mobilă în faza staționară și invers (v. fig. 22.1 și 22.6).

Datorită acestei acțiuni, la un moment dat, unele molecule dintr-o zonă dată vor avea viteze mai mari decît altele și datorită acestei mișcări întîmplătoare înainte și înapoi (se poate măsura numai viteza medie), zona se va lungi (se va dispersa) pe măsură ce coboară în coloană.

Dispersia zonelor poate apare și în alte zone ale cromatografului, de exemplu în sistemul de injecție, în tuburile de conexiune sau în detector. Într-un cromatograf bine conceput, toate aceste efecte sînt minimalizate.

Valoarea lui H este o măsură a eficienței sistemului cromatografic; cu cît valoarea lui H este mai mică, cu atît o anumită coloană va avea o eficiență mai mare și o rezoluție mai bună, pentru un set de condiții experimentale date.

Întrucît N este invers proporțional cu H, o creștere a lui N conduce la o creștere a eficienței și a rezoluției. Presupunînd că sistemul este la echilibru, H este independent de lungimea și dependent de mărimea particulei

fazei staționare, de coeficientul de difuzie a solutului în faza mobilă, de viteza fazei mobile, și de cinetica sistemului. Valoarea lui N este însă direct proporțională cu lungimea parcursă de bandă. Așadar, o creștere a lungimii face să crească numărul de talere, care conduce la o mărire a rezoluției. De exemplu, se poate arăta că, o creștere a lungimii în coloană de patru ori, va mări de 4 ori distanța de la un pic la altul, iar rezoluția se va multiplica cu un factor egal cu 2.

Lungimea coloanei nu poate fi mărită în afara unor limite optime. În general, aceste limite sînt rezultatul unor considerații practice, mai mult decît teoretice. Creșterea excesivă a lungimii conduce adesea la dispersia zonelor.

Deoarece solutul este diluat, detectarea va fi mai dificilă. De asemenea, separarea va consuma foarte mult timp și agent de eluție.

Rezumat. În cadrul acestui capitol s-a făcut o introducere în conceptul de separare și în tehnica specifică cromatografiei. Scopul principal a fost acela de a ilustra principiile fundamentale. S-a dat o mică atenție modului de lucru real, tipului de echipament și instrumentelor necesare sau aplicațiilor practice corespunzătoare acestor metode de separare. Toate aceste aspecte vor fi luate în considerație în următoarele cinci capitole.

22.5. ÎNTREBĂRI

1. Amintiți-vă procedurile experimentale întrebuințate în distilare și dializă.
2. Cum pot fi folosite în chimia analitică cele două tehnici amintite în întrebarea nr. 1?
3. Care sînt deosebirile dintre un proces cromatografic de adsorbție și unul de repartiție?
4. Enumerați forțele care influențează adsorbția și repartiția.
5. Amintiți un experiment sau o serie de experimente care pot proba că materialele sitelor moleculare separă amestecurile, în baza mărimii.
6. Cum puteți proba faptul că rășinile schimbătoare de ioni schimbă ionii pe baze stoechiometrice?
7. Utilizînd expresiile de echilibru, arătați de ce rășinile schimbătoare de ioni conținînd grupări acide carboxilice nu sînt folositoare la un pH mai mic decît 4.
8. Care sînt deosebirile dintre eluția normală și eluția cu gradient?
9. Care este valoarea cea mai mică și cea mai mare pentru R_f?
10. Care este valoarea cea mai mică și cea mai mare pentru K_r?
11. O valoare a lui K_r mai mare, înseamnă o retenție a solutului mai mică sau mai mare față de cea a unei rășini schimbătoare de ioni?
12. În cazul unei metode cromatografice în strat subțire, o valoare a lui R_f mai mare înseamnă o retenție a solutului mai mică sau mai mare față de faza staționară?
13. Dați definiția rezoluției.
14. Care sînt proprietățile care influențează rezoluția, într-un sistem cromatografic.
15. Calculați numărul de talere și înălțimea echivalentă pentru un taler teoretic, pentru picul cromatografic din fig. 22.12, în cazul în care acesta a fost obținut cu o coloană de 75×1 cm.
16. Dacă într-un experiment cromatografic în coloană s-au efectuat următoarele schimbări, enumerați efectul lor asupra lui H:
    a. Creșterea vitezei de curgere.
    b. Mărirea diametrului coloanei.
    c. Mărirea lungimii coloanei.
    d. Mărirea temperaturii coloanei.

23. METODE CROMATOGRAFICE PE COLOANĂ

23.1. INTRODUCERE

În cromatografia pe coloană, ca fază mobilă, se pot folosi atît lichidele cît și gazele. În cadrul acestui capitol vor fi luate în considerație metodele cromatografice de adsorbție și repartiție pe coloană, care întrebuințează faze mobile lichide. Fazele mobile gazoase vor fi luate în considerație în cap. 24.

În coloană pot fi executate și cromatografii prin schimb ionic sau de excludere. Datorită aplicațiilor largi ale schimbului de ioni, această tehnică cromatografică pe coloană va fi luată în discuție, în mod separat, în cap. 26. Deși cromatografia de excludere este la fel de importantă, în mod special ca mijloc de separare a macromoleculelor, spațiul nu permite o tratare separată a acestei metode (v. cap. 22).

În toate aplicațiile cromatografiei de lichide pe coloană, amestecul care va fi separat este introdus la partea de sus a coloanei sub forma unei probe mici, concentrate, adăugîndu-se apoi faza lichidă mobilă (agentul de eluție). Dacă separarea are loc pe baza adsorbției, ea va depinde de interacțiunile dintre solut și cele două faze cu care vine în contact (suprafața adsorbantă și solventul). Dacă separarea se datorează repartiției, ea va depinde de distribuția solutului între cele două faze lichide: mobilă și staționară. În ambele cazuri, o separare corespunzătoare necesită o alegere adecvată a dimensiunilor coloanei, a fazei mobile lichide și a fazei staționare.

23.2. COLOANE

Tuburile cromatografice pot avea diverse mărimi, forme și concepții, fiind confecționate din sticlă sau din alt material inert din punct de vedere chimic. Principala lor menire este de a constitui un suport pentru faza staționară (adsorbant solid sau lichid staționar pe un suport inert) aflată în coloană, permițînd totodată controlul introducerii solventului și colectarea efluentului. Raportul dintre lungime și diametru trebuie să fie cel puțin egal cu 10 sau mai mare. În general, dacă amestecul conține componenți apropiați, sînt necesare coloane lungi.

Pentru prepararea unor cantități mari de probă este necesară folosirea unor coloane cu diametre mari.

În aproape toate cazurile, coloanele sînt concepute pentru a realiza o eluție completă a zonelor. Debitul fazei mobile este controlat cu un ventil de închidere sau cu o clemă de strîngere. Curgerea fazei mobile poate fi realizată gravitațional sau prin pompare. Țevile prin care se asigură transportul fazei mobile spre coloană și a efluentului ieșit din coloană, trebuie să fie inerte în raport cu faza mobilă utilizată. Materialele cele mai folosite pentru țevi sînt: oțelul inoxidabil, sticla, teflonul și polietena. Îmbinările se realizează

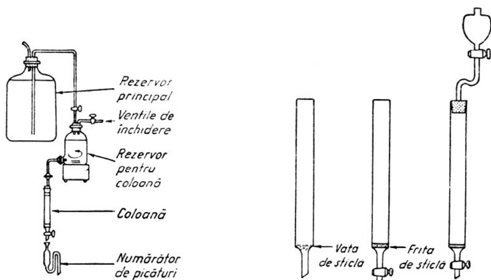


Fig. 23-1. Tipuri de coloane cromatografice.

cu piese de legătură și manșoane. În fig. 23.1 sînt prezentate cîteva tipuri convenționale de coloane. În toate cazurile, la partea inferioară a coloanei este plasat un opritor (vată sau frită de sticlă, disc de sticlă sau oțel inoxidabil perforat, disc de teflon poros) care are rolul de a preveni căderea umpluturii.

Supradimensionarea unei coloane poate conduce la pierderi și rezultate de slabă calitate. În cazul în care coloana este prea lungă, este necesar un volum excesiv de fază mobilă înainte ca din coloană să iasă componenții amestecului.

De asemenea, datorită difuziei în toate direcțiile, zonele din coloană pot să disperseze (v. fig. 23.2).

În general, se preferă o viteză de curgere mai mică, dacă nu au fost predeterminate condiții de curgere optime, deși o viteză de curgere excesiv de scăzută poate conduce uneori la dispersia zonelor. Viteza de curgere prea mare conduce adeseori la un sistem neechilibrat și la o mărire a trenării.

Umplerea coloanei este foarte importantă pentru eficiența separării. În majoritatea cazurilor, pentru a introduce umplutura în coloană se utilizează o suspensie (umplutura coloanei dispersată în agent de eluție sau într-un solvent al probei). O trecere continuă a solventului ajută la sedimentarea particulelor umpluturii. Întrucît proba și faza mobilă caută să parcurgă drumul de minimă rezistență, coloanele în care umplutura nu este omogenă (fiind străbătută de canale) și nu are o densitate mare (datorită îndesării insuficiente), conduc la o separare necorespunzătoare.

Aceste proprietăți nedorite se obțin, mai ales, atunci cînd coloanele sînt lăsate să funcționeze „uscat", adăugarea de fază mobilă neputînd înlătura canalele formate. În acest caz, umplutura coloanei trebuie să fie pusă din nou în suspensie și lăsată iarăși să sedimenteze.

Îndesarea prea puternică a umpluturii frînează curgerea fazei mobile și produce o mare pierdere de presiune. În practică, este foarte greu să se reproducă o umplere identică cu cea a coloanelor utilizate anterior. Recent, unele tehnici cromatografice au scos în evidență faptul că, umplerea coloanelor este mult mai reproductibilă dacă particulele fazei staționare sînt introduse și îndesate în stare uscată.

Rezoluția aparentă poate fi influențată de diametrul și modul de umplere al coloanei. Acest lucru este ilustrat în fig. 23.3. Distanța între două zone este

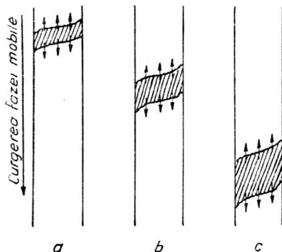
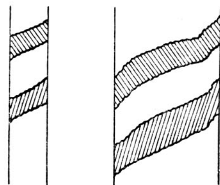


Fig. 23-2. Dispersia benzii într-o coloană cromatografică pe durata eluției. Pe coloană timpul (c) > (b) > (a).


Fig. 23-3. Efectul curgerii neuniforme și îndesării insuficiente a coloanei asupra rezoluției; în cazul coloanelor înguste și în cazul coloanelor largi.

identică în coloanele subțiri și în cele largi. Totuși, datorită neuniformității curgerii, în coloanele largi, zonele tind să se suprapună pe măsură ce ies din coloană. Coloanele umplute necorespunzător pot conduce la apariția aceluiași fenomen.

23.3. ADSORBȚIE SAU REPARTIȚIE

Atît metodele cromatografice de adsorbție, cît și cele de repartiție, prezintă unele avantaje și dezavantaje în cadrul aplicațiilor lor. În general, metodele cromatografice de adsorbție pe coloană sînt mai ușor de realizat decît metodele cromatografice de repartiție. Cu toate acestea, înainte de a alege între cele două metode, trebuie luați în considerație doi factori de ordin general: tipul compușilor care trebuie separați și motivul sau scopul separării.

Mecanismele de adsorbție sau de repartiție pot implica procedee complicate, dar în toate cazurile iese în evidență un singur factor: polaritatea. În consecință, pe baza acestui factor se poate face o discuție generală a cromatografiei pe coloană și, pornind de aici, se pot face aprecieri asupra suporților, fazelor mobile și staționare corespunzătoare.

Avantajele și dezavantajele adsorbției și repartiției. Cunoașterea avantajelor și dezavantajelor adsorbției, în comparație cu repartiția sau vice versa, facilitează alegerea unei metode corespunzătoare pentru tipul separării urmărite. În cele de mai jos, acestea sînt rezumate sub forma unei comparații între cele două metode.

Adsorbția

1. Procedeele experimentale bazate pe adsorbție se efectuează mai ușor decît cele bazate pe repartiție.

2. Adsorbția prezintă o comportare mai uniformă și mai reproductibilă, deoarece implică numai o fază solidă și o fază mobilă de eluție.

3. Adsorbția prezintă o sensibilitate foarte mare la diferențele sterice pentru molecule similare și, de aceea, poate fi aplicată în cazul separării amestecurilor ce conțin acest tip de molecule.

4. Polaritatea fazei mobile poate fi variată pe un domeniu larg, întrucît nu este implicată miscibilitatea cu o fază staționară lichidă.

5. Cromatografia de adsorbție este adecvată în cazul unor cantități mari de probă.

6. Cromatografia de adsorbție este preferată pentru separarea amestecurilor avînd componenți care diferă mult în ceea ce privește polaritatea și structura.

Repartiția

1. Repartiția are o putere de rezoluție mult mai mare decît adsorbția, chiar dacă este mult mai dificilă reproducerea condițiilor experimentale, în ceea ce privește cantitatea de fază lichidă staționară și interacțiunea dintre fazele staționare și mobile lichide.

2. În general, repartiția este mai adecvată pentru concentrații scăzute ale amestecului. (Cercetări recente au depășit acest dezavantaj, în unele cazuri).

3. Deoarece repartiția depinde foarte mult de solubilitatea în două lichide, fenomenul de repartiție va fi influențat de mici diferențe în masa moleculară. Ca urmare, repartiția este preferată pentru separarea unor serii omoloage.

4. Coeficientul de repartiție tinde să fie independent de concentrație pe un interval mult mai mare, comparativ cu coeficientul de adsorbție. (Repartiția prezintă o izotermă liniară pe un interval de concentrație mai larg).

5. În comparație cu adsorbția, în cazul repartiției există o relație mai rațională între structura și influența substituentului.

Din cele arătate rezultă că, în general, adsorbția este o metodă mai flexibilă, fiind aleasă în cele mai multe cazuri. Totuși, așa cum s-a remarcat anterior, adsorbția și repartiția se bazează pe diferențele de polaritate. Deoarece, odată cu creșterea polarității, adsorbția se mărește, devine mult mai dificilă eluția unor molecule foarte polare din absorbant. Din acest motiv, adsorbția este folosită pentru molecule nepolare sau cu polaritate scăzută, în timp ce repartiția este utilizată în cazul unor molecule polare. În fig. 23.4

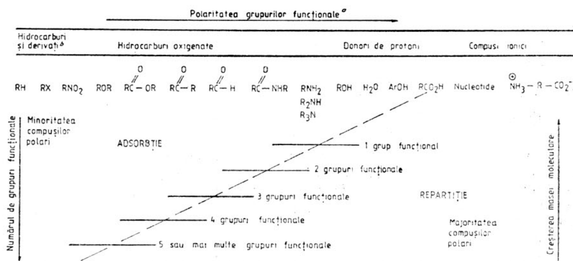


Fig. 23-4. Ghid general pentru alegerea procedeului de adsorbție sau de repartiție. *Note:* *a*) în cazul compușilor polifuncționali, localizarea pe această diagramă trebuie să fie determinată de cele mai polare grupuri; *b*) legătura dublă trebuie considerată grup funcțional, deși trebuie remarcat că legătura polară nu crește polaritatea atît de mult ca funcția. Inelele aromatice măresc, de asemenea, polaritatea, dar mai mult decît trei legături duble; *c*) esterii, cetonele și aldehidele au polarități similare.

se prezintă un ghid general pentru acest scop. Deoarece polaritatea crește o dată cu creșterea numărului de grupuri funcționale și scade odată cu creșterea conținutului de carbon și a masei moleculare, pentru împărțire, se folosește o linie diagonală.

23.4. ADSORBȚIA

În cromatografia de adsorbție pe coloană se pot utiliza mulți adsorbanți și agenți de eluție diferiți. În acest cadru, vor fi luați în discuție numai adsorbanții uzuali. De asemenea, eluția va fi luată în discuție numai din punct de vedere general, neevidențiindu-se condițiile de eluție specifice.

Adsorbanții. Există mulți adsorbanți preparați, modificați și folosiți în practică. În general, cele mai importante caracteristici ale unui bun adsorbant sînt: suprafața specifică mare, prezența pozițiilor polare utile și posibilitatea de reproducere a gradului de activare. Ultima proprietate, care reprezintă o măsură a puterii de adsorbție, prezintă cele mai mari dificultăți în ceea ce privește conducerea și reproductibilitatea sa.

Potrivit cu puterea lor de adsorbție, în tabelul 23.1 se prezintă cîțiva adsorbanți, cei mai utilizați fiind alumina și silicagelul. În tabel nu sînt cuprinși o serie de polimeri organici sintetici, care, în urma unor lucrări recente s-au dovedit a fi foarte buni adsorbanți. Adsorbția crește o dată cu creșterea polarității. Acest fapt este ilustrat în tabelul 23.2, în care se prezintă ordinea de adsorbție pentru grupurile funcționale. În cazul unor compuși sau adsorbanți specifici, ordinea poate fi ușor diferită.

Alumina. Alumina (Al_2O_3) se poate procura sub mai multe forme. Formula Al_2O_3 este înșelătoare, deoarece, în funcție de gradul de uscare și de pre-

Tabelul 23.1. **Adsorbanți uzuali pentru cromatografia de adsorbție pe coloană**

Creșterea puterii de adsorbție ↓	Zaharoză
	Celuloză
	Amidon
	Carbonat de calciu
	Sulfat de calciu
	Fosfat de calciu
	Carbonat de magneziu
	Oxid de calciu
	Acid silicic (silicagel)
	Cărbune de lemn (mangal)
	Oxid de magneziu
	Oxid de aluminiu

Tabelul 23.2. **Succesiunea generală de adsorbție a grupurilor funcționale**

↑ Creșterea polarității	↑ Creșterea adsorbției	Acizi și baze
		Grupuri hidroxi, amino, tio și nitro
		Aldehide, cetone și esteri
		Compuși halogenați
		Hidrocarburi nesaturate
		Hidrocarburi saturate

parare, se pot întîlni diferite poziții active pe seama cărora se realizează adsorbția. Pozițiile active întîlnite pot fi: $Al^{\delta+}$, Al—OH, AlO—H șiAl—O^-. Alumina este activată, prin încălzire, într-un cuptor la 200°C sau la 400°C (timp de 3 ore). Aceste procedee de uscare conduc la obținerea a două tipuri diferite de alumină activată care pot fi utilizate în cromatografie. Niciunul dintre aceste sorturi nu este complet anhidru. De fapt, alumina anhidră este un adsorbant cromatografic slab. Diferite tipuri de alumină activată se pot obține și în funcție de modul în care este tratată în mediu acid, bazic sau neutru.

Silicagelul. Silicagelul (SiO_2) este activat prin încălzire la o temperatură de 160°C (timp de 3 ore). Prin acest procedeu nu se îndepărtează toată apa și pozițiile adsorbante similare cu cele ale aluminei, exceptîndu-le pe cele care conțin siliciu, fac, de asemenea, parte din structura silicagelului. La fel ca și alumina, silicagelul este compatibil cu apa și cu majoritatea solvenților organici uzali. Totuși, silicagelul prezintă și fenomenul de umflare, mărimea acestuia fiind determinată de tipul solventului folosit.

Agentul de eluție (faza mobilă) în adsorbție. La alegerea unui agent de eluție (solvent fază mobilă), trebuie luate în considerație două aspecte. În primul rînd, dacă solventul corespunde unor factori practici, cum ar fi: viscozitatea adecvată, stabilitate, compatibilitate cu detectarea, solubilitate în raport cu proba, puritate adecvată și îndepărtare ușoară. În al doilea rînd, dacă solventul permite o rezoluție maximă pentru separarea probei într-un timp rezonabil. Aceste considerente se aplică, de asemenea și la alegerea unei faze mobile lichide în cromatografia de repartiție.

În general, pentru corelarea solvenților folosiți drept faze de eluție, în cromatografia de adsorbție, se utilizează un factor de polaritate. Deoarece, din punct de vedere calitativ mărimea adsorbției poate fi prevăzută în funcție de grupul funcțional (tabelul 23.2), se poate arăta că și solvenții pot fi aranjați într-o ordine similară. Gruparea solvenților, în ordinea puterii cromatografice poartă denumirea de serie eluotropică. În tabelul 23.3 este prezentată o serie tipică conținînd numai solvenți uzuali, în care solvenții cei mai puțin polari sînt așezați la partea superioară a tabelului, iar cei mai polari, la partea de jos.

Pentru a fi luată în considerare, ca un agent de eluție adecvat, faza mobilă trebuie să fie cu atît mai polară, cu cît solutul adsorbit este mai polar.

Tabelul 23.3. **Serii eluotrope pentru solvenți uzuali**

Creșterea puterii de eluție ↓	
	Petrol ușor (eter de petrol, hexan, heptan)
	Ciclohexan
	Tetraclorură de carbon
	Toluen
	Benzen
	Cloroform
	Eter etilic
	Acetat de etil
	Acetonă
	n-Propanol
	Etanol (alcool etilic)
	Metanol (alcool metilic)
	Apă
	Piridină
	Acizi organici
	Acizi anorganici și baze

Din acest motiv, în general, adsorbția nu se utilizează pentru separarea compușilor polari.

În fapt, legătura este atît de puternică, încît agenții de eluție nu posedă o polaritate suficientă pentru a desface această legătură.

Se pot folosi și amestecuri de solvenți, cu condiția ca să fie miscibili. În acest fel, domeniul de polaritate pentru seria eluotropă din tabelul 23.3 este lărgit în mod considerabil. De exemplu, folosindu-se amestecuri etanol-cloroform, printr-o schimbare gradată a raportului dintre cei doi solvenți, se realizează o modificare gradată a amestecului de eluție.

23.5. REPARTIȚIA

În cazul cromatografiei de repartiție pe coloană, un suport adecvat trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să aibă o mare capacitate de a reține faza lichidă staționară și să fie inert față de faza mobilă și față de componenții probei analizate. Suportul trebuie să rețină solvenții polari sau nepolari, care constituie faza staționară. Tehnica folosită în cel de al doilea caz, cînd se utilizează suporți capabili să rețină faza staționară nepolară, poartă numele de procedeu cromatografic cu fază inversă. În tabelul 23.4 sînt prezentați cîțiva suporți utilizați frecvent în cazul celor două tipuri de procedee cromatografice de repartiție pe coloană. Cei folosiți pentru repartiția convențională au proprietăți polare, iar cei utilizați pentru repartiția cu fază inversă sînt nepolari. Cel mai frecvent sînt utilizați: kiselgurul, silicagelul și celuloza.

Silicagelul. Silicagelul folosit în cazul adsorbției poate fi folosit, de asemenea și pentru cromatografia de repartiție; totuși, el trebuie să fie mai întîi dezactivat, prin impregnare cu apă sau cu alt solvent polar. Deși este folosit pe scară largă în repartiție, adeseori silicagelul nu satisface în totalitate condiția de a nu interacționa cu faza lichidă sau cu proba și aceasta deoarece proprietățile sale de adsorbție influențează adeseori comportarea sa cromatografică.

Kiselgurul. Kiselgurul (diatomita) poate fi procurat în mai multe clase diferite și, față de silicagel, are avantajul că, în mod normal, nu participă la o interacțiune adsorbativă concurentă. Poate fi folosit de asemenea, și ca suport în cromatografia cu faze inversate.

Celuloza. Celuloza pudră are avantajul că este o umplutură de coloană care dublează una din metodele cromatografice plane: cromatografia pe hîr-

Tabelul 23.4. **Suporți utilizați pentru cromatografia de repartiție pe coloană**

Kiselgur[a]
Silicagel
Celuloză
Amidon
Pudră de sticlă[a]
Pudră de cauciuc[a]
Celuloză acetilată[a]
Diverși polimeri organici[a]

[a] Pot fi utilizați și pentru cromatografia cu faze inversate.

tie. Astfel, studiile preliminare pot fi executate pe hîrtie și, pornind de la aceste date, sînt determinate condițiile necesare pentru separările pe coloană. Celuloza este utilizată mai ales în scopuri preparative atunci cînd trebuie separate cantități mari de probă.

Impregnarea suportului. În cazul cromatografiei de repartiție, coloanele sînt mult mai greu de preparat, deoarece suportul trebuie să rețină o fază lichidă staționară. În mod uzual, faza lichidă staționară este introdusă pe suport înainte de umplerea coloanei. Pentru impregnarea suportului există mai multe metode, alegerea depinzînd de suportul inert, de natura și cantitatea fazei lichide staționare necesare.

Metoda cea mai utilizată constă în amestecarea intimă a suportului și a lichidului, obținîndu-se un mortar care este apoi pisat într-un container. Pulberea impregnată trebuie să nu fie umedă și să curgă ușor. Altă metodă constă din prepararea unei coloane constituită din suport, trecîndu-se apoi lichidul staționar prin coloană, pînă cînd suportul este acoperit cu lichid în mod uniform.

În cazul suporților folosiți în cromatografia cu fază inversă, cea mai utilizată metodă constă în dizolvarea lichidului staționar într-un solvent volatil, adăugarea suportului în această soluție și îndepărtarea solventului volatil prin evaporare, obținîndu-se astfel un suport acoperit în mod uniform. Acest procedeu permite un control exact al cantității de fază staționară depusă pe suport, dacă aceste cantități sînt cîntărite în prealabil.

Agentul de eluție (faza mobilă) în cromatografia de repartiție. În general, moleculele care sînt mai solubile în faza mobilă se mișcă mai repede decît acelea care sînt mai puțin solubile.

De asemenea, cu cît moleculele sînt mai solubile în faza staționară, cu atît ele vor coborî mai încet în coloană. Așadar, în cromatografia de repartiție trebuie să fie alese două lichide: unul care joacă rol de fază staționară și altul care joacă rol de fază mobilă.

Tabelul 23.5. **Sisteme de solvenți pentru cromatografia de repartiție pe coloană**

Faza staționară	Faza mobilă
	Repartiția normală
Apă	Alcooli (n-butanol, izobutanol)
Apă plus acid	Hidrocarburi (benzen, toluen, ciclohexan hexan)
Apă plus substanță alcalină	
Apă plus componenți de tamponare	Cloroform
Alcooli în apă (MeOH, EtOH)	Acetat de etil
Alcooli (MeOH, EtOH)	Etilenglicol monometil eter
Formamidă	Metil etilcetonă
Glicoli (etilenglicol, propilenglicol, glicerol)	Piridină
	Repartiția cu faze inversate
	Apă
n-Butanol	Apă plus acid
Octanol	Apă plus bază
Cloroform	Apă plus componenți tampon
Clorosilani și siliconi	Alcooli apoși (MeOH, EtOH)
Ulei mineral	Alcooli (MeOH, EtOH)
Parafină	Formamidă
	Glicoli (etilen, propilen, glicerol)

Adeseori, combinația optimă de faze lichide și staționare este dificil de prevăzut, deoarece sistemul de repartiție poate implica amestecuri de solvenți, soluții de săruri, agenți de tamponare sau de complexare.

În plus, o altă complicație apare în faptul că, pe parcursul analizei cromatografice, cele două faze trebuie să fie în echilibru și dacă în amestecul de eluție se introduce un al treilea component (sau mai mulți), condițiile de echilibru se modifică.

În tabelul 23.5 sînt prezentate cîteva sisteme de repartiție pentru analize cromatografice convenționale și cu faze inversate, care pot servi drept ghid general pentru alegerea unor condiții optime.

23.6. FAZE CHIMIC LEGATE

O fază chimic legată constă dintr-un suport solid căruia i se atașează o parte organică, prin intermediul unei legături chimice. Această fază este stabilă din punct de vedere termic, nu poate fi extrasă și adeseori este stabilă din punct de vedere hidrolitic.

Principalii suporți solizi, modificați printr-o legătură chimică, sînt silicea și alumina.

Ideea inițială care a condus la realizarea fazelor chimic legate a fost aceea că s-ar putea obține o fază staționară care să prezinte caracteristicile analizei cromatografice lichid-lichid (capacitatea de repartiție între faza legată și faza mobilă lichidă), păstrîndu-se în același timp stabilitatea fazei staționare caracteristică sistemului lichid-solid. În general, faza staționară chimic legată poate fi considerată că joacă rolul unui hibrid între cromatografia de adsorbție și cea de repartiție. În linii mari, o fază polară chimic legată prezintă proprietăți similare cu cele ale unui amestec compus dintr-un suport solid polar și o fază lichidă polară staționară, în timp ce o fază nepolară chimic legată are proprietăți similare cu cele ale unui suport solid nepolar combinat cu o fază lichidă staționară nepolară.

Drept fază chimic legată, în suportul solid poate fi introdusă o largă varietate de grupări funcționale avînd proprietăți diferite: de la foarte polare la nepolare, prezentînd, în consecință, selectivități foarte diverse. Deși s-au obținut succese considerabile în utilizarea fazelor chimic legate, în analizele cromatografice pe coloană și în sintetizarea lor, ele prezintă, încă, două dezavantaje principale:

1. Fazele legate chimic au eficiențe mai scăzute în comparație cu suportul mobil modificat.
2. Fazele legate chimic au o capacitate de încărcare foarte scăzută și în consecință trebuie folosite probe de dimensiuni mai mici.

23.7. DETECȚIA EFLUENTULUI DIN COLOANĂ

Atunci cînd au fost puse la punct analizele cromatografice, efluenții care ies din coloană au fost selectați în fracții individuale, fiecare fiind apoi analizată cu ajutorul unei metode chimice sau instrumentale potrivite. Mai tîrziu, s-au inventat sisteme de colectare automată a fracțiilor, înlocuindu-se astfel colectarea manuală. Astfel, odată ce începe analiza cromatografică, intră în funcțiune și colectorul automat, care va colecta într-un recipient un volum prestabilit de efluent, comutîndu-se apoi, tot în mod automat,

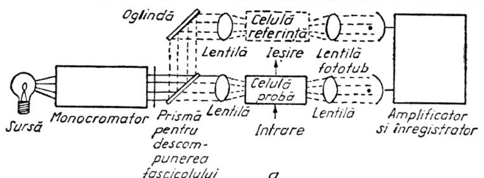
la următorul recipient gol. În acest mod, atît timp cît agentul de eluţie pentru probă este disponibil, sistemul coloanei poate fi lăsat să funcţioneze de unul singur.

În ultimii ani, aparatura instrumentală a fost perfecţionată, pînă la punctul în care efluentul coloanei poate fi urmărit în mod continuu. În funcţie de debitul agentului de eluţie, răspunsul instrumental furnizează cromatograma separării efectuate.

Aria aflată sub fiecare curbă este proporţională cu concentraţia şi analiza este posibilă atunci cînd viteza de curgere a fazei mobile este controlată cu atenţie şi sistemul este etalonat cu standarde.

În general, sînt disponibile două tipuri de detectoare. Acestea sînt detectoare pentru măsurarea continuă a proprietăţilor întregii coloane şi detectoare pentru măsurarea proprietăţilor solutului. Primele măsoară o schimbare a unei proprietăţi generale a fazei mobile, pe măsură ce aceasta iese din coloană. Exemple tipice pentru acest caz sînt măsurarea indicelui de refracţie şi măsurarea conductanţei. A doilea tip de detectoare sînt sensibile la schimbările unei proprietăţi fizice a solutului, pe măsură ce acesta iese din coloană odată cu faza mobilă. Un exemplu tipic este măsurarea adsorbţiei în domeniul ultraviolet sau vizibil. În general, detectoarele proprietăţilor solutului sînt mai sensibile, în special dacă faza mobilă nu influenţează proprietatea măsurată.

În practică, cea mai mare răspîndire o au detectoarele care măsoară indicele de absorbţie sau indicele de refracţie. În fig. 23.5 sînt prezentate diagramele optice pentru aceste două tipuri de aparate. În general, pe măsură ce iese din coloană, efluentul pătrunde într-o celulă în care se măsoară indicele de absorbţie sau de refracţie. În prezenţa unui solut indicele de absorbţie (atenţie la alegerea corectă a lungimii de undă) sau de refracţie se modifică şi variaţia este înregistrată pe un înregistrator, obţinîndu-se astfel o cromato-



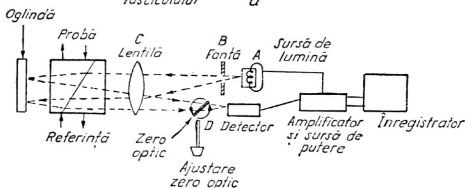


Fig. 23-5. Detectoare cromatografice: (*a*) detector fotometric de absorbţie în ultraviolet — vizibil; (*b*) detector refractometric.

gramă. Volumul celulelor trebuie să fie destul de mic (mai mic de 0,5 ml) pentru a împiedica difuzia benzii într-un volum mai mare.

Sistemele de detectare superioare utilizează principiul cu dublu fascicul. În acest caz, agentul de eluţie, fără probă, este trecut printr-o celulă de referinţă, iar efluentul, ieşit din coloană, prin celula pentru probă, măsurîndu-se indicele de absorbţie sau de refracţie, în comparaţie cu celula de referinţă.

Detectoarele de adsorbţie sînt prevăzute cu monocromatoare sau cu filtre şi sînt foarte sensibile; adeseori cu ajutorul lor se pot detecta cantităţi de ordinul nanogramelor.

În cazul folosirii acestor detectoare, solutul trebuie să aibă capacitate de absorbţie, selectivitatea fiind determinată de puterea de absorbţie a solutului şi de gradul de transparenţă a amestecului de eluţie. În general, răspunsul detectorului nu este influenţat de schimbări modeste ale temperaturii sau ale vitezei de curgere.

Întrucît toate substanţele au un indice de refracţie, detectorul refractometric poate fi utilizat pentru orice solut. Totuşi, orice uşoară modificare în solvent va conduce la un indice de refracţie diferit şi din acest motiv, trebuie să fie utilizate detectoarele cu dublu fascicul. În plus, sensibilitatea detectorului refractometric este influenţată de uşoare modificări ale vitezei de curgere, temperaturii şi variaţii ale fazei mobile. În consecinţă, detectoarele refractometrice nu sînt atît de sensibile ca cele fotometrice, de absorbţie, fiind utilizate numai în domeniul microgramelor.

Detectoarele prezentate pot fi utilizate pentru toate metodele cromatografice de lichide pe coloană. În fig. 23.6 sînt prezentate cîteva cromatograme obţinute prin detectare refractometrică sau de absorbţie.

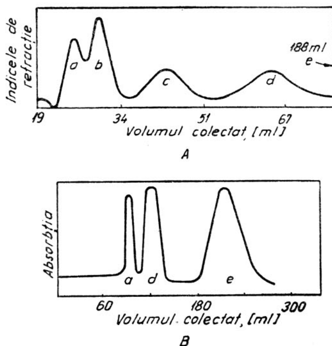


Fig. 23-6. Separări utilizînd indicele de refracţie şi detecţia prin absorbţie:

A — Separarea unui amestec de anilină utilizînd acetonitril 80%; *B* — Separarea unui amestec de anilină utilizînd acetonitril 70%; *a* — 2, 6-dicloro-4-nitroanilină; *b* — *o*-nitroanilină; *c* — 4-metil-2-nitroanilină; *d* — *N*, *N* dimetil-*p*-nitroanilină; *e* — *p*-nitroanilină.

23.8. APARATURA ÎN CROMATOGRAFIA DE LICHIDE

Instalaţia necesară cromatografiei de lichide este constituită din patru componente de bază. Două dintre acestea, coloana şi detectorul, au fost descrise anterior. Celelalte două sînt sistemul pentru introducerea probei (sistemul de injecţie) şi sistemul de alimentare cu fază mobilă. În figura 23.7 este prezentat un cromatograf de lichide tipic, în practică existînd multe variante.

Ventilul multiplu permite selecţionarea fazei mobile corespunzătoare pentru o eluţie continuă sau o eluţie cu gradient. Faza mobilă curge într-o cameră de amestecare, plasată între pompă şi rezervoare, pentru a compensa schimbările petrecute în faza mobilă. Pompa, de tip peristaltic, incapabilă să dezvolte o presiune interioară înaltă, pulsează faza mobilă din rezervoare, o împinge prin coloană şi în detector, în tot acest timp menţinîndu-se o viteză de curgere constantă şi reproductibilă. Pentru amortizarea acţiunii pulsatorii a pompei între aceasta şi coloană se introduce o serpentină (bobină). Deasupra coloanei este fixat sistemul de injecţie. În general, se pot folosi două tipuri de sisteme de injecţie, care nu au nevoie de oprirea analizei cromatografice. În fig. 23.7 este prezentat în linii generale, un sistem de injecţie prin septum, în care, cu ajutorul unei seringi proba este injectată printr-un septum inert direct în fluxul de fază mobilă. Pentru a nu permite ca presiunea fazei mobile să acţioneze asupra septumului decît atunci cînd se execută injecţia, se utilizează dispozitive speciale. Al doilea tip de sistem de injecţie foloseşte o valvă care poate fi rotită de la conducta cu fază mobilă la conducta pentru probă. Astfel, proba este injectată în traseul pentru probă, valva este rotită şi faza mobilă spală proba introducînd-o în traseul principal. După aceea, valva se întoarce în poziţie iniţială, amestecul de probă trece în coloană, are loc separarea, efluentul este detectat şi este înregistrată cromatograma.

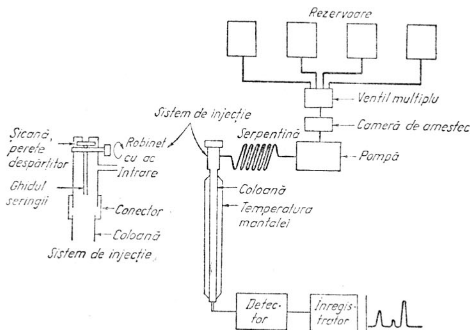


Fig. 23-7. Schema tipică a unui cromatograf de lichide.

23.9. CROMATOGRAFIA DE LICHIDE DE ÎNALTĂ PERFORMANȚĂ

În ultimii ani a fost dezvoltată o metodă cunoscută sub numele de cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC — abrevierea din limba engleză).

Aparatura necesară este similară cu aceea prezentată în fig. 23.7, cu următoarele două excepții:

1) pompa de joasă presiune este înlocuită cu o pompă capabilă să producă presiuni interioare de 1 000—6 000 psi (7—42 MPa) fără o acțiune pulsatorie.

2) coloanele au diametre mici (sub 6 mm), fiind realizate din țevi metalice (oțel inoxidabil) și conțin faza staționară sub formă de microparticule. (Coloanele înguste sînt utilizate pentru lucrări analitice. În ultimul timp, pentru cromatografia de lichide preparativă au fost proiectate instalații utilizînd coloane cu diametrul de 25—50 mm, menținîndu-se, totodată, o presiune interioară foarte înaltă).

Deoarece, în cromatografia de lichide sub presiune, instalația se află sub presiune înaltă, de la pompă pînă la capătul coloanei, toate conexiunile trebuie să fie etanșe și suficient de rezistente pentru a preveni scurgerile.

În cromatografia de lichide sub presiune se pot folosi metodele cromatografice de adsorbție, repartiție, schimb ionic și excluziune. Teoria care descrie aceste procedee cromatografice la joasă presiune, rămîne valabilă și în cazul folosirii presiunilor înalte.

În cazul acestui procedeu (HPLC), coloanele înguste sînt umplute cu particule de fază staționară de granulație uniformă avînd mărimea cuprinsă în domeniul 5 μm—50 μm.

În acest caz, la presiuni interioare ridicate, se obțin viteze liniare foarte mari (viteza de trecere a probei prin coloană). În comparație cu procedeele cromatografice care folosesc presiuni interioare scăzute, se obțin o serie de avantaje tocmai datorită creșterii vitezei liniare și nu datorită faptului că se utilizează presiuni interioare ridicate. Aceste avantaje sînt: rezoluție superioară, eficiență sporită, timpi de separație mai mici și sensibilitate mai bună.

Deși este un procedeu relativ nou, HPLC s-a impus deja pe scară largă ca tehnică de lucru în cazul analizelor organice. Procedeul a intrat în analiza de rutină pentru separarea și analiza ulterioară a probelor biologice, farmaceutice, și de mediu înconjurător.

În fig. 23.8 sînt ilustrate două exemple tipice de separări efectuate cu ajutorul acestui procedeu (HPLC).

Timpul la care apare fiecare pic este caracteristic pentru fiecare compus (analiză calitativă) și aria aflată sub fiecare pic este proporțională cu concentrația sa (analiză cantitativă). (În cap. 22 s-au dat detalii privind etalonarea cromatografelor).

În cromatografia de gaze, descrisă în cap. 24, compușii organici trebuie să aibă o presiune de vapori apreciabilă înainte ca pentru separarea lor, să fie aplicat acest procedeu. Acest fapt limitează aplicarea cromatografiei de gaze pentru aproximativ 60% dintre compușii organici cunoscuți. Spre deosebire de aceasta, pentru cromatografia de lichide sub presiune înaltă nu se impune această necesitate și poate fi folosită în practică, pentru separarea tuturor moleculelor organice. Împreună, cele două procedee, furnizează

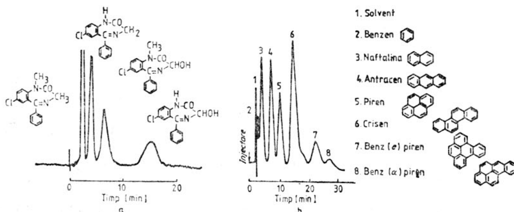


Fig. 23-8. Exemple de cromatografii de lichide de înaltă performanţă: *a* — separarea unor benzodiazepine. Coloana: 1 m×1 mm; umplutura: Durapak—OPN de 36—75 μm; agent de eluţie: hexan—izopropanol la 1,0 ml/min; masa totală a probei = 8μg; *b* — separarea aromaticelor ciclice. Coloana: 1 m×2,1 mm; umplutura: polimer hidrocarbonat de Zipax 37; agent de eluţie: apă—metanol.

chimistului analist metode adecvate pentru analiza amestecurilor simple sau complexe de compuşi organici, de la nivel macro pînă la nivel sub formă de urme.

23.10. ÎNTREBĂRI

1. Enumeraţi parametrii importanţi care trebuie controlaţi la prepararea unei coloane pentru cromatografia pe coloană.
2. Explicaţi de ce în cromatografia de repartiţie pe coloană solubilitatea este un factor care joacă un rol mai important decît în cromatografia de adsorbţie pe coloană.
3. Amintiţi un experiment sau o serie de experimente care demonstrează diferenţa între puterea de absorbţie a aluminei şi silicagelului.
4. Alumina poate fi clasificată în funcţie de cantitatea de apă pe care o conţine (gradul de activare). Numiţi un procedeu pentru clasificarea aluminei.
5. Care este secvenţa de adsorbţie pentru un amestec de *o*-, *m*- şi *p*-nitroanilină?
6. Care dintre sistemele de eluţie următoare vor furniza condiţii de eluţie mai bune în cromatografia de adsorbţie pe coloană?
   a. Cloroform sau etanol.
   b. Cloroform-etanol (1 : 10) sau cloroform-etanol (10 : 1).
   c. Cloroform sau heptan?
   d. Cloroform-heptan (1 : 10) sau cloroform-heptan (10 : 1).
   e. Piridină-apă (1 : 1) sau etanol-apă (1 : 1).
7. Descrieţi un procedeu folosit pentru impregnarea unui suport inert cu o fază staţionară.
8. Ce este cromatografia cu fază inversă?
9. În cazul unei separări cromatografice pe coloană a unui amestec de doi componenţi dintre care unul este prezent sub formă de urme, cum este mai bine ca cel aflat sub formă de urme să iasă din coloană: primul sau al doilea? De ce?
10. Care este schema generală a unui fluorometru care poate fi utilizat pentru detectarea efluentului din coloană?
11. De ce trebuie să fie controlată viteza de curgere în cazul unei separări cromatografice pe coloană?

24. CROMATOGRAFIA DE GAZE

24.1. INTRODUCERE

Cromatografia de gaze este o metodă prin care, componenții unui amestec în stare gazoasă sînt separați, pe măsură ce proba trece peste o fază staționară lichidă sau solidă. Separarea are loc datorită diferențelor care apar între interacțiunile dintre componenții probei și faza staționară. Deși separări ale fazelor gazoase prin intermediul adsorbției au fost semnalate încă de la începutul secolului XX, de abia în anul 1952 s-a realizat importanța și potențialul de care dispune această metodă. De atunci, cromatografia de gaze a fost dezvoltată pînă la punctul în care, acum, se poate aplica aproape în fiecare domeniu științific din chimie și fizică. Metoda prezintă multe avantaje, deoarece poate fi utilizată pentru analize calitative și cantitative, timpul de analiză este scurt, aparatura este simplă, și are o sensibilitate înaltă, fiind aplicabilă pentru analiza a circa 60% din compușii organici cunoscuți.

Pentru a ilustra avantajele acestui procedeu de separare, se pot cita mai multe exemple. Separările care prin alte procedee sînt foarte dificile sau virtual imposibile, pot fi realizate foarte simplu și direct cu ajutorul cromatografiei de gaze. Separarea corespunzătoare a izomerilor *cis* și *trans*, a izotopilor oxigenului sau a pesticidelor reprezintă o chestiune de alegere adecvată a coloanei și a condițiilor de lucru.

În acest capitol, cromatografia de gaze va fi tratată din punctul de vedere al problemelor experimentale. Ca urmare, vor fi luate în discuție cromatograma, aparatura și factorii care influențează separarea:

24.2. CROMATOGRAMA ȘI INTERPRETAREA SA

Pe măsură ce componenții unui amestec sînt eluați din coloană, ei trec direct într-un detector. Răspunsul detectorului este înregistrat grafic în funcție de timp sau de volumul de fază mobilă gazoasă care trece prin celulă Această reprezentare grafică este o cromatogramă; în fig. 24.1 este ilustrat un exemplu tipic. Se pot scoate în evidență două caracteristici importante. În primul rînd, componenții amestecului sînt eluați din coloană la diferite intervale de timp de la injectare. Acest interval de timp reprezintă timpul de retenție, t_R, și este constant, dacă toate condițiile separării rămîn aceleași în cazul unor injectări repetate.

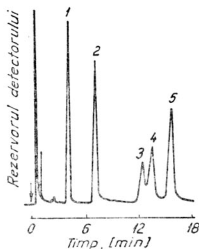


Fig. 24-1. Cromatogramă de gaze pentru acizi grași: *1* — miristic; *2* — palmitic; *3* — stearic; *4* — oleic; *5* — linoleic.

Aceasta reprezintă baza analizelor calitative, întrucît se pot compara timpii de retenție între un standard și un necunoscut. În mod similar, pe axa x a cromatogramei se poate raporta volumul de retenție, V_R, unde V_R este produsul dintre timpul de retenție și debitul gazului purtător.

A doua caracteristică stă la baza analizelor cantitative și constă în faptul că, ariile picurilor de eluție sînt proporționale cu concentrația. Dacă, în instalație sînt injectate o serie de standarde, mărimea fiecărui pic de eluție va fi proporțională cu cantitatea de material. Analiza unui amestec necunoscut este realizată prin injectarea unui volum cunoscut din acest amestec și prin compararea ariilor picurilor rezultate cu o curbă de etalonare. Metodele de măsurare a ariilor picurilor au fost descrise în cap. 22.

24.3. APARATURA

În fig. 24.2 este prezentată o schemă-bloc cuprinzînd componentele esențiale ale unui cromatograf. Acestea sînt: rezervorul cu gaz purtător care joacă rol de fază mobilă, un dispozitiv de injectare pentru introducerea probei, coloana și un detector cu un înregistrator adecvat. Faza mobilă gazoasă curge prin sistem transportînd proba (în stare de vapori), care a fost introdusă în sistem, cu ajutorul unei seringi, prin intermediul dispozitivului de injectare. În coloană, separarea are loc datorită adsorbției sau respectiv repartiției componenților probei pe faza staționară lichidă sau solidă. După separare, fiecare component este detectat pe măsură ce iese din coloană.

Gazul purtător (Faza mobilă). În mod obișnuit, în cromatografia de gaze drept fază mobilă (gaz purtător) se folosește heliu sau azot. Aceste gaze sînt folosite în majoritatea cazurilor, deoarece îndeplinesc următoarele condiții:

1. Faza mobilă trebuie să fie inertă.
2. Gazul purtător (faza mobilă) trebuie să aibă un preț de cost redus, deoarece se folosesc cantități mari.
3. Gazul purtător trebuie să permită ca detectorul să răspundă într-un mod adecvat.

Drept rezervor pentru faza mobilă se folosește un cilindru rezistent la presiune înaltă pentru gaze. Acestui cilindru i se atașează un regulator de presiune, pentru a reduce și controla curgerea gazului prin coloană și un debitmetru pentru a controla debitul de gaz.

Dispozitivul pentru introducerea probei. Dispozitivul pentru introducerea probei este amplasat astfel, încît, proba să fie introdusă direct în gazul de transport. El este conceput pentru a realiza injectarea și vaporizarea instan-

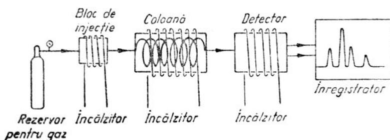


Fig. 24-2. Schema cromatografului de gaze.

tanee a probei, astfel ca proba să fie imediat introdusă în coloană. Blocul de injectare este menținut la o temperatură ridicată și conține un septum pliabil prin care este injectată proba.

Probele solide, lichide sau gazoase sînt injectate cu ajutorul unei seringi calibrate. Pentru gaze se poate utiliza o seringă etanșă de 0,5—10,0 ml. O altă metodă constă în utilizarea sistemului „by pass", prin care proba gazoasă este introdusă mai întîi într-o cameră de volum cunoscut și apoi prin intermediul unui robinet, trece în curentul de gaz purtător.

Lichidele sînt introduse ca atare sau sub formă de soluții cu ajutorul unor seringi avînd capacitatea de 0,1—100 μl. Proba este trasă de cîteva ori în seringă, pentru a se asigura îndepărtarea oricăror bule de gaz și apoi este injectată foarte rapid în curentul de gaz purtător.

Substanțele solide pot fi tratate în două moduri. În primul caz, materialul este dizolvat într-un solvent adecvat și apoi injectat sub formă de soluție. În al doilea caz, substanța solidă poate fi injectată direct utilizînd o seringă specială. Aceasta este concepută astfel ca substanța solidă să fie încărcată la capătul seringii printr-o „crestătură". Proba este injectată apoi printr-un septum, cu ajutorul unui plunger, direct în instalație. Marele dezavantaj al acestui procedeu constă în lipsa de reproductibilitate, deoarece cantitatea de substanță luată cu seringa nu poate fi măsurată cu exactitate.

Probele care nu pot fi vaporizate complet și rapid la temperatura de lucru a instalației nu trebuie să fie injectate în blocul de injecție, deoarece aceste probe nu se vor mișca în mod apreciabil. Injectarea repetată a acestui tip de probe conduce la ancrasarea dispozitivului de introducere a probei, la deteriorarea coloanei sau la schimbarea răspunsului caracteristic al detectorului. Probele care au presiuni de vapori scăzute, pot fi totuși transformate pe cale chimică în compuși avînd presiuni de vapori înalte, acești derivați putînd fi injectați în instalație. Acesta este un procedeu foarte obișnuit și util, deoarece face să crească numărul compușilor care pot fi separați prin cromatografia de gaze. Ca urmare, multe categorii de compuși ca: aminoacizii, lipidele și polimerii cu masă moleculară înaltă, care în mod normal nu sînt foarte volatili, pot fi separați, după transformarea lor în derivați volatili. De exemplu, acizii organici cu presiuni de vapori scăzute pot fi convertiți în cloruri acide cu punct de fierbere scăzut, steroizii pot fi sililați sau ionii metalici pot fi complexați cu hexafluoroacetil acetonă. În toate cazurile, presiunea de vapori a derivaților este mult mai ridicată decît presiunea de vapori a moleculei originale.

Coloanele. În cromatografia de gaze, modul de umplere al coloanei stă la baza procedeului de separare.

Coloanele folosite în cromatografia de gaze sînt confecționate în mod obișnuit din țevi de oțel inoxidabil sau cupru (de obicei cu diametrul între 1,5—8 mm) și umplute fie cu un substrat solid (cromatografia gaz-solid sau prescurtat GSC, fie cu un solid inert acoperit uniform cu un strat lichid (cromatografia gaz-lichid prescurtat GLC).

Coloana este plasată într-un cuptor, astfel ca, temperatura să fie reglată și controlată (25—400°C). Pentru probele biologice sau pentru compușii care reacționează cu oțelul inoxidabil sau cuprul se folosesc, în mod frecvent tuburi de sticlă.

O coloană pentru cromatografia gaz-solid este preparată prin umplerea unui tub drept, de lungime prestabilită (1—4 m) și diametru corespunzător, cu un substrat, după ce unul din capete a fost obturat cu vată de sticlă. La celălalt capăt se plasează o pîlnie și materialul de umplere este vibrat

pînă cînd se umple toată coloana. Capătul este apoi astupat și coloana îndoită astfel încît să intre în cuptorul instalației. Condiționarea coloanei este asigurată prin coacerea la temperatura prescrisă* pentru îndepărtarea materialelor străine (în timpul coacerii se menține curentul de gaz purtător). În mod uzual, condiționarea unei coloane durează 6—12 ore.

O coloană pentru cromatografia gaz-lichid este pregătită printr-o metodă ușor diferită, deoarece, pe suportul inert, trebuie depus în mod uniform un lichid cu fierbere puternică. În general, faza staționară de masă cunoscută este dizolvată într-un solvent volatil și apoi, în soluție este adăugată cantitatea dorită de umplutură inertă. După aceea, solventul este îndepărtat, în timp ce amestecul este agitat, în mod continuu. După ce se evaporă tot solventul, substratul acoperit în mod uniform, care poate fi considerat în procente de fază lichidă (g lichid/g suport), este umplut în coloană și condiționat.

Se pot utiliza coloane capilare cu diametre de 1,5 mm sau mai mici și lungimi de peste 70 m. Aceste coloane nu sînt umplute, dar pereții interiori sînt acoperiți cu un strat de lichid. Ca urmare, aceste coloane sînt folosite pentru cromatografia de repartiție. Avantajul lor constă în gradul de eficiență foarte înalt (au talere de înălțime mică). Totuși, acest deziderat este realizat în dauna capacității de umplere, astfel încît pot fi utilizate în mod eficient numai probe de dimensiuni mici.

Alegerea fazelor și a suportului. La alegerea unui sistem corect necesar separării unui amestec, trebuie acordată o atenție deosebită stabilității coloanei față de componenții amestecului. Dacă coloana reacționează cu compușii injectați în coloană, pot rezulta picuri de eluție eronate, derive de fond ale detectorului sau chiar distrugerea instalației.

În general, absorbanții folosiți în cromatografia gaz-solid vor avea suprafețe specifice foarte mari sau un grad de porozitate ridicat. Din punct de vedere mecanic, instalațiile folosite pentru GSC sînt mai simple decît cele pentru GLC. Cu toate acestea, procedeele GSC sînt utilizate mai puțin deoarece tind să fie limitate la separarea gazelor permanente și a compușilor nepolari cu masă moleculară scăzută. De exemplu, azotul și oxigenul pot fi separate pe o coloană cu sită moleculară la temperatura ambiantă. În cazul maselor moleculare mai mari sau a compușilor polari se observă o trenare excesivă.

Numărul de suporți inerți și de faze lichide staționare, disponibile pentru GLC este practic nelimitat. În general, pentru a se realiza o separare satisfăcătoare, faza lichidă aleasă trebuie să satisfacă următoarele condiții:

1. Să fie un bun solvent pentru componenții probei.
2. Să aibă o selectivitate ridicată, puterea sa de solvatare trebuind să fie diferită pentru fiecare component al probei.
3. Să aibă o presiune de vapori foarte scăzută.
4. Să fie stabilă din punct de vedere termic.
5. Să fie inertă, din punct de vedere chimic, față de proba analizată.

În mod frecvent, alegerea corectă a suportului coloanei și a fazei lichide are la bază încercările și erorile experiențelor precedente (consultîndu-se literatura tehnică specifică cromatografiei de gaze). În ultimul timp, s-au făcut eforturi pentru ca această selecție să fie făcută pe baze mai temeinice.

Criteriul cel mai important pare să fie polaritatea fazei staționare și a amestecului care trebuie separat.

* O coloană este condiționată peste temperatura normală de lucru, dar sub temperatura la care se descompune sau se vaporizează.

Tabelul 24.1. **Listă parțială de faze staționare și aplicațiile lor**

Faza staționară	Aplicații
Adiponitril	Hidrocarburi
Apiezon L	Alcooli, aldehide, cetone aromatice, acizi grași, pesticide
Asfalt	Aromatice
Ceară de albine	Uleiuri esențiale
Carbowax 200	Aldehide și cetone
Carbowax 20 M	Alcooli, aromatice, gaze, compuși halogenați, pesticide
Cauciuc siliconic SE 30	Alcooli, aromatice, compuși biliari și de urină, medicamente și alcaloizi, acizi grași, gaze, pesticide, zaharuri, vitamine

Ca regulă generală, cea mai bună separare este obținută, atunci cînd faza lichidă este similară, din punct de vedere structural, cu compușii ce trebuie separați. De exemplu, dacă trebuie separată o serie de hidrocarburi, cele mai bune rezultate vor fi obținute cu o fază lichidă foarte nepolară, cum ar fi uleiul siliconic. Dacă ar trebui separate apa și metanolul, este bine să se aleagă o fază lichidă semipolară. Pentru separarea amestecurilor conținînd molecule cu polarități foarte diferite, este necesar a se utiliza mai mult decît o singură coloană. În tabelul 24.1 sînt prezentate unele din cele mai utilizate faze lichide, precum și aplicațiile lor.

Rolul principal al fazei solide (sau al suportului) este de a furniza un suport pentru filmul subțire și uniform de fază lichidă. Ea trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie poroasă, să aibă o suprafață specifică mare, să fie inertă, să aibă rezistență mecanică și să fie uniformă, din punct de vedere al mărimii particulelor. Cea mai utilizată fază solidă este probabil diatomita (kiselgurul), care poate fi procurată sub diferite denumiri comerciale. Acestea diferă între ele după cum au fost tratate în prealabil (prin spălare acidă, bazică sau neutră) și din punct de vedere al unor proprietăți fizice.

În tabelul 24.2 sînt prezentați și alți suporți împreună cu furnizorii lor.

Detectori. Pentru punerea în evidență a efluentului dintr-o coloană cromatografică de gaze, există mai multe tipuri de detectoare. În cele ce urmează, vor fi luate în discuție numai trei tipuri de detectoare: cu conductibilitate termică, de ionizare în flacără și cu captură de electroni. În general, detectoarele trebuie să îndeplinească o serie de condiții, cum ar fi: sensibilitate, stabilitate, fiabilitate și un semnal liniar pentru un anumit domeniu de concentrație a probei. Cele trei tipuri de detectoare amintite, satisfac aceste condiții.

Detectorul cu conductibilitate termică se bazează pe principiul că, un obiect încălzit va pierde căldură cu o viteză determinată de compoziția gazului înconjurător. Așadar, viteza cu care se pierde căldura reprezintă o

Tabelul 24.2. **Suporți solizi pentru cromatografia de gaze**

Cromosorb W	(Johns Manville)
Cromosorb P	(Johns Manville)
Firebrick	
Anachrom U	(Analabs)
Anachrom A	(Analabs)
Porapak Q	(Waters Associates)
Glass beads (Mărgele de sticlă)	

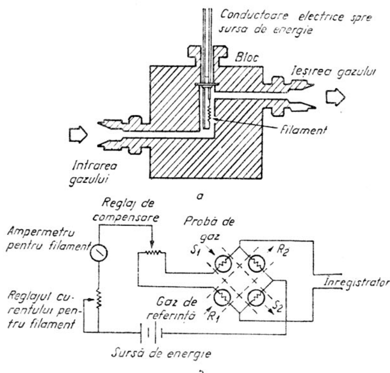


Fig. 24-3. Detector cu conductibilitate termică și punte Wheatstone: (a) celulă de detecție și (b) punte Wheatstone.

măsurare a compoziției gazului. În figura 24.3 este ilustrat un detector de conductibilitate termică tipic.

Filamentul detectorului este confecționat dintr-un material a cărui rezistență electrică variază foarte mult în funcție de temperatură. În timpul funcționării, filamentul este încălzit prin trecerea unui curent electric. Temperatura sîrmei filamentului (adeseori mai mare cu 100°C decît temperatura blocului), va fi determinată de către curentul aplicat și de gazul înconjurător.

Dacă peste filament se trece un curent de gaz purtător (de exemplu heliu), în condiții constante, atunci pierderea de căldură este constantă și deci temperatura filamentului este, de asemenea, constantă. Schimbul de căldură este favorizat de gazele care au conductibilități termice ridicate. Întrucît conductibilitatea termică crește o dată cu scăderea masei moleculare, gazele cu masă moleculară mai mică, cum ar fi heliul sau hidrogenul, sînt ideale pentru a fi folosite ca gaze purtătoare într-un detector de conductibilitate termică.

Dacă în jurul filamentului se schimbă compoziția gazului atunci cînd, de exemplu, din coloană apare un pic, se schimbă de asemenea și temperatura filamentului și acest fapt provoacă o modificare corespunzătoare a rezistenței electrice a filamentului. Această modificare a rezistenței este măsurată și pusă în evidență în ultimă instanță, pe înregistrator.

Circuitul utilizat pentru măsurarea rezistenței este o punte Wheatstone*, în figura 24.3 *b* fiind prezentat un astfel de circuit tipic, folosit pentru o ce-

* Puntea Wheastone este utilizată frecvent în aparatura științifică, fiind realizată în mai multe variante.

lulă de conductibilitate termică. În timpul funcționării, înainte de a ajunge la blocul pentru probă, gazul purtător (heliu pur), trece mai întîi prin celula de referință (o celulă de conductibilitate termică), apoi prin blocul pentru probă, prin coloană și prin celula de probă (cea de a doua celulă de conductibilitate termică). Dacă în ambele celule se află numai gazul pur, puntea este în echilibru. Dacă în celula de probă apare un pic, puntea se dezechilibrează, dar circuitul electronic este astfel conceput încît se generează un semnal de ieșire pentru a reechilibra celula. În final, se înregistrează tocmai acest semnal de ieșire.

Sensibilitatea detectoarelor de conductibilitate termică este influențată de cîțiva factori. Pentru a mări sensibilitatea se pot lua următoarele măsuri: creșterea intensității curentului pe filament, scăderea temperaturii blocului în care este introdus filamentul, folosirea unui gaz purtător cu conductibilitate termică foarte ridicată (He) și micșorarea vitezei de curgere a gazului purtător.

Detectorul de ionizare în flacără constă dintr-o mică flacără H_2-aer amplasată într-un cîmp electrostatic, (în fig. 24.4 *a* este prezentat un exemplu tipic). Pe măsură ce gazul purtător conținînd o probă intră în arzător, el este amestecat cu H_2 și cu aer. Dacă proba este organică (și nu este complet oxidată), în flacără are loc combustia sa, producîndu-se fragmente de ioni și electroni liberi, care modifică curentul electric. Modificarea curentului electric, măsurată cu un set de electrozi, este proporțională cu concentrația probei. Întrucît detectorul răspunde numai pentru atomii de carbon oxidabili, creșterea numărului de atomi de carbon per moleculă, conduce la o limitare a detectării.

Detactorul cu captura de electroni (sau cu afinitate pentru electroni) funcționează pe baza absorbției de electroni de către compușii care au o afinitate pentru electroni). Așadar, compusul trebuie să posede un grup sau element electronegativ. Acest tip de detector este utilizat în mod obișnuit la analiza pesticidelor, deoarece clorul prezintă un grad înalt de eficiență pentru captura de electroni. În condiții de lucru normale pot fi determinate cantități de pesticide clorinate de ordinul nanogramelor.

Componentele de bază ale acestui tip de detector sînt prezentate în fig. 24.4 *b*. Detectorul este compus dintr-o sursă radioactivă care emite

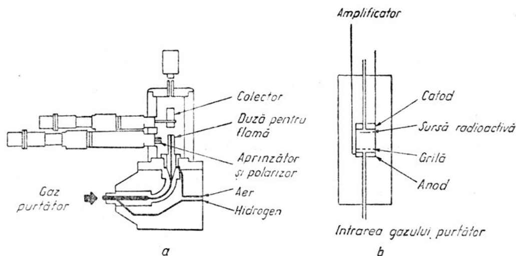


Fig. 24-4. (a) Detector de ionizare în flacără și (b) detector cu captură de electroni.

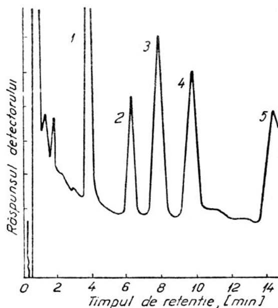


Fig. 24-5. Cromatogramă de gaze pentru: (1) lindan; (2) heptaclor; (3) aldrin; (4) heptaclor epoxid și (5) dieldrin. Separarea a fost executată la 180°C, utilizînd o coloană SE-30. Masa fiecărui component a fost 0,0824 ng.

electroni, un catod care respinge electronii, un anod și o grilă care colectează electronii. Pe măsură ce un compus intră în cameră, electronii sînt absorbiți și, la anod, se observă o scădere a intensității curentului. Dacă se mărește concentrația probei, va rezulta o scădere corespunzătoare a intensității curentului. În acest fel, detectorul prezintă un răspuns față de schimbările cantității de probă eluată din coloană.

În fig. 24.5 este prezentată o cromatogramă tipică pentru o serie de pesticide, pentru care s-a utilizat un detector cu captură de electroni. Trebuie remarcat faptul că pot fi detectate cu ușurință cantități mai mici de 0,1 ng.

În tabelul 24.3 sînt specificați parametrii detectoarelor cu conductibilitate termică, de ionizare în flacără și cu captură de electroni. Primele două tipuri vor prezenta un răspuns pentru toți compușii organici (ionizarea în flacără nu va prezenta răspuns pentru compușii de carbon complet oxidați), fiind folosite pe scară largă. Detectorul de ionizare în flacără are o sensibilitate mai mare decît detectorul cu conductibilitate termică. Folosirea detectorului cu captură de electroni este limitată numai la compușii care conțin atomi electronegativi, deoarece prezintă răspuns numai pentru acest tip de compuși. Un alt dezavantaj constă în faptul că răspunsul este neliniar. În afara acestora trei, în tabelul 24.3 sînt prezentate și alte tipuri de detectoare special utilizate pentru cromatografia de gaze.

***Tabelul 24.3.* Detectoare pentru cromatografia de gaze**

Detectorul	Specificitatea răspunsului	Operația	Detectarea minimă[a)]
Cu conductibilitate termică	Pentru toți compușii	Modificarea rezistenței electrice a detectorilor	10^{-5} g
De ionizare în flacără	Pentru majoritatea compușilor	Modificări în conductibilitatea flăcării	10^{-11} g
Cu captură de electroni ^{63}Ni	Pentru compuși halogenați	Modificarea ionizării datorită ^{63}Ni radioactiv	10^{-12} g
Flamfotometru	Pentru compuși de sulf și fosfor	Emisie în flacără de S_2^*, HPO*	10^{-12} g
De conductibilitate electrolitică, Hall	Pentru compuși care conțin azot și halogeni	Degradarea termică a compușilor, în NH_3 sau HCl; dizolvare în apă, măsurarea schimbării conductibilității	10^{-12} g
Fotoionizare	Pentru majoritatea compușilor	Iradiere cu UV, schimbarea conductibilității	10^{-12} g

[a)] Cantitatea minimă care poate fi detectată depinde de compusul respectiv. Cifrele citate sînt date pentru condiții optime.

24.4. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ SEPARAREA

În cromatografia de gaze, ca și în alte procedee cromatografice, rezoluția picurilor cromatografice este determinată de eficiența coloanei și a fazei staționare. Prima reprezintă o măsură a dispersiei pe care o suferă benzile pe măsură ce trec prin coloană. În general, mărimea dispersiei va fi determinată de modul în care a fost concepută coloana și de condițiile de lucru. În mod cantitativ, acest fapt este exprimat prin înălțimea echivalentă față de un taler teoretic (HETP), pentru coloana dată.

Eficiența fazei staționare este o măsură a interacțiunii dintre componenții probei și faza staționară, și determină poziția relativă a componenților probei în cromatogramă. Importanța acestui lucru este ilustrată de faptul că toți compușii avînd aceeași presiune de vapori pot fi separați cu ușurință, cu condiția să fie aleasă o fază staționară corespunzătoare.

În cap. 22 s-a prezentat o discuție mai detaliată asupra eficienței coloanei și a fazei staționare.

În cromatografia de gaze, parametrii care prezintă interes practic, deoarece pot fi modificați pentru a mări eficiența separării, sînt următorii:

1. *Mărimea particulei și suprafața specifică.* O mărire a suprafeței specifice sau o scădere a mărimii particulei, conduce la creșterea numărului de talere teoretice. În același timp, are loc totuși o micșorare a vitezei de curgere a gazului purtător (la aceeași presiune aplicată). În general, într-o coloană de 6 mm se folosește o mărime a particulei de 60/80 mesh.

2. *Viteza de curgere a gazului purtător.* Există o viteză de curgere optimă care conduce la o eficiență maximă. Acest parametru poate fi determinat, totuși, numai pe cale experimentală. Dacă viteza de curgere este prea mică, picurile eluate vor prezenta o tendință de dispersie, iar dacă este prea mare, picurile vor avea o rezoluție necorespunzătoare.

3. *Tipul și cantitatea de fază staționară.* Această variabilă reprezintă un factor cheie în determinarea eficienței coloanei. De aceea, trebuie multă grijă și experiență pentru alegerea fazei staționare corecte. Dacă nu se alege un lichid corespunzător, separarea nu va avea loc.

Cantitatea de fază staționară influențează performanțele coloanei în cîteva moduri. Pe măsură ce crește concentrația fazei lichide, va crește de asemenea și numărul de talere teoretice. Totuși, acest lucru are o limită deoarece, prea mult lichid face ca particulele să devină lipicioase rezultînd calități necorespunzătoare pentru umplere.

Cantitatea excesivă de suport lichid poate conduce, de asemenea, la apariția trenării în cromatogramă. De aceea, în general se preferă o încărcare ușoară și majoritatea coloanelor au un conținut de fază lichidă de 1—15%.

4. *Lungimea coloanei.* Pe măsură ce crește lungimea coloanei, va crește și numărul de talere teoretice. În practică, lungimea coloanei este totuși limitată, datorită problemelor legate de curgerea gazului în coloane lungi.

Majoritatea coloanelor au lungimi cuprinse între 1 și 10 m (cu excepția coloanelor capilare).

5. *Diametrul coloanei.* Numărul de talere teoretice crește, pe măsură ce scade diametrul coloanei.

6. *Temperatura coloanei.* Pentru o anumită coloană, temperatura maximă de lucru este determinată de presiunea de vapori a fazei lichide, presiunea de vapori a probei, și de eficiența separării. Temperatura nu trebuie să depășească o anumită valoare, pentru a nu apare vaporizarea fazei staționare,

deoarece aceasta ar conduce la distrugerea uniformității coloanei. Pe de altă parte, temperatura trebuie să fie suficient de ridicată pentru a menține proba în stare de vapori. În concluzie, temperatura este reglată astfel încît să rezulte un număr mare de talere teoretice, ceea ce conduce la o rezoluție optimă, menținîndu-se totodată, timpi de eluție rezonabili pentru componenții probei.

Cu ajutorul experienței și avînd la îndemînă tabele de separări, faze lichide și suporți este posibil să se prevadă condițiile pentru ca, o anumită separare, să aibă un grad de succes rezonabil.

24.5. ANALIZA CALITATIVĂ

Cu ajutorul cromatografiei de gaze, identificarea calitativă se poate realiza prin două metode. Prima metodă se bazează pe compararea timpului de retenție (sau a volumului de retenție) a necunoscutului cu timpii de retenție (sau volumul de retenție) caracteristici unei serii de standarde. A doua metodă se bazează pe colectarea fiecărui pic, pe măsură ce iese din detector și pe caracterizarea ulterioară cu ajutorul unor teste chimice sau instrumentale. De exemplu, efluentul poate fi direcționat într-un spectrometru de infraroșu sau într-un spectrometru de masă.

Dacă pentru caracterizare sînt utilizate datele de retenție, este necesar să se controleze cu grijă parametrii de curgere și de temperatură, deoarece comparația dintre necunoscut și standard se face tocmai pe baza acestor date. Întrucît foarte mulți compuși diferiți pot avea același timp (sau volum) de retenție, este necesar să se utilizeze mai multe coloane cu selectivități diferite, pentru a avea siguranța că, în fapt, necunoscutul și standardul sînt la fel.

În fig. 24.6 este ilustrată o cromatogramă pentru un amestec necunoscu de alcooli și o cromatogramă pentru o serie de alcooli cunoscuți, obținute în aceleași condiții. Prin comparare, s-au identificat cîteva dintre picurile amestecului necunoscut. Analiza poate fi confirmată prin colectarea fiecărui pic identificat și examinarea sa prin alte metode instrumentale.

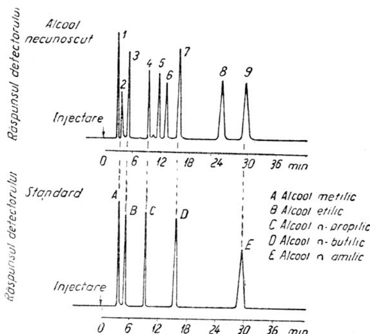


Fig. 24-6. Identificarea unui necunoscut prin comparație cu standarde.

24.6. ANALIZA CANTITATIVĂ

În principal, cromatografele sînt folosite în special pentru analiza cantitativă a compușilor organici (sub formă gazoasă, lichidă sau solidă). Procedeele de etalonare a cromatogramei au fost discutate în cap. 22. Datorită naturii răspunsului detectorului, manipularea datelor trebuie să fie modificată. De asemenea, pentru etalonare se poate folosi un standard intern, întrucît cromatografia de gaze are un nivel înalt de eficiență și rezoluție. Toate aceste modificări vor fi discutate pe scurt în cele ce urmează.

Normalizarea. În cadrul metodei de normalizare, compoziția procentuală este determinată prin măsurarea ariei fiecărui pic și împărțirea ariilor individuale la aria totală. Acest lucru presupune că au fost eluate toate picurile probei și că răspunsul detectorului este același pentru fiecare compus. Prima condiție este verificată prin utilizarea mai multor coloane cu putere de rezoluție diferită, pentru examinarea probei. A doua condiție este mai greu de evaluat, deoarece răspunsului detectorului nu este același pentru compuși diferiți. Atunci cînd compușii sînt similari, de exemplu o serie omoloagă, se poate presupune că răspunsul detectorului este același. Pentru celelalte cazuri, trebuie să fie aplicată o corecție detector-răspuns. De asemenea, procedeele pentru determinarea răspunsului detectorului, sînt diferite pentru detectori diferiți (detaliile pot fi găsite în literatura de specialitate*).

Etalonarea absolută. Pentru a evita determinarea răspunsului detectorului, pot fi cromatografiate cantități exacte de probă. Astfel se obține o curbă de etalonare a ariei sau înălțimii picului, în funcție de concentrația probei. Necunoscutul este apoi cromatografiat, se determină aria sau înălțimea picului său, și, din curba de etalonare se obține concentrația necunoscutului.

În cazul acestui tip de etalonare, se presupune că s-au reprodus aceeași parametri experimentali atît pentru standarde, cît și pentru necunoscut. O importanță specială o prezintă reproducerea vitezei de curgere și a răspunsului detectorului.

Standardizarea internă. În cromatografia de gaze, procedeul utilizării unui standard intern este similar cu utilizarea sa în alte metode instrumentale. În cazul acestui procedeu, la o serie de cantități cunoscute de probă, se adaugă un standard intern. După injectarea fiecărei cantități, se reprezintă grafic raportul dintre aria picului probei și a standardului, funcție de raportul maselor lor. Curba de etalonare trebuie să fie liniară. Pentru a determina masa unui necunoscut, se adaugă o cantitate cunoscută de standard intern la o cantitate cunoscută de probă necunoscută și amestecul este injectat în cromatograf (cantitățile fiind exprimate în unități de masă). După ce se determină aria celor două picuri și raportul lor, din curba de calibrare se obține masa necunoscutului.

Principalul avantaj al metodei de etalonare cu ajutorul standardelor interne, constă în faptul că, sînt compensate modificările minore în răspunsul detectorului, în parametrii instrumentali sau în cantitățile injectate, deoarece

---

* H. M. McNuir și E. J. Bonelli: „Basic Gas Cromatografy", Varian Aerograf, Walnut Creek, California, 1969.
— D. W. Grant: „Gas-Liquid Cromatografy" Van Nostrand Reinhold, New York, 1971.
— J. Novak: „Quantitative Analisis by Gas Cromatografy", M. Dekker, Inc., New York, 1975.

raportul ariilor nu va fi modificat. Principalul dezavantaj constă în alegerea standardului intern. În general, un standard intern satisfăcător trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1. Picul cromatografic al standardului trebuie să aibă o rezoluție foarte bună față de alte picuri.
2. Timpii de retenție pentru componentul probei și pentru standard trebuie să fie apropiați.
3. Concentrația standardului trebuie să fie aproximativ egală cu a necunoscutului.
4. Structura standardului trebuie să fie similară cu a necunoscutului.

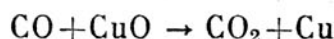
24.7. APLICAȚII

Cromatografia de gaze a fost aplicată cu succes pentru separarea amestecurilor a numeroși compuși organici și anorganici care au o presiune de vapori apreciabilă. În mod virtual, fiecare domeniu științific a beneficiat de această metodă de separare. Exemplele citate în acest capitol ilustrează, nu numai scopul cromatografiei de gaze, dar și cîteva metode care lărgesc domeniul aplicațiilor sale.

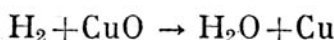
Multe probe există în stare gazoasă sau sînt transformate în gaze permanente. Acestea sînt ușor separate prin cromatografia de gaze, folosindu-se în mod uzual o fază solidă staționară și mai puțin o fază staționară lichidă.

De exemplu, atunci cînd se caracterizează moleculele organice, este adeseori necesară determinarea carbonului, hidrogenului și azotului din compușii organici. În cadrul acestui procedeu, o probă este cîntărită într-o nacelă, (0,5—0,7 mg) și plasată în cavitatea nacelei. Nacela cu proba este umplută cu catalizatori oxidanți și plasată în blocul pentru probă, fiind izolată în această poziție. În mod automat, în aparat are loc combustia probei într-o perioadă de timp stabilită, după care produșii (CO_2, H_2O și N_2) sînt antrenați de gazul purtător într-o coloană cromatografică.

Combustia probei are loc în atmosferă de heliu, oxigenul fiind furnizat prin descompunerea termică a dioxidului de mangan. Pentru a avea siguranța că produșii de oxidare sînt apa, dioxidul de carbon și azotul, între blocul pentru probă și coloană sînt plasate o serie de tuburi de reacție. Toate acestea sînt prezentate în fig. 24.7. Reacțiile care au loc în tubul de oxidare sînt:

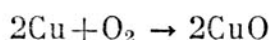


$$CO + CuO \rightarrow CO_2 + Cu$$

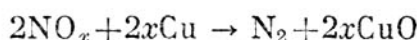


$$H_2 + CuO \rightarrow H_2O + Cu$$

După aceea, gazele produse sînt antrenate în cuptorul de reducere, unde, este îndepărtat excesul de oxigen, iar oxizii de azot sînt reduși la azot:



$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO$$



$$2NO_x + 2xCu \rightarrow N_2 + 2xCuO$$

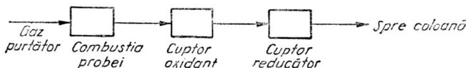


Fig. 24-7. Schema bloc pentru un autoanalizor de carbon, hidrogen și azot.

Apoi, gazul purtător, care conține numai CO_2, H_2O și N_2 este antrenat în coloana cromatografică de gaze, fiind separat și detectat. Cantitatea procentuală a fiecărui element este obținută prin măsurarea înălțimilor relative ale fiecărui pic. Etalonarea răspunsului detectorului, pentru fiecare dintre cei trei compuși, este realizată prin combustia unui material de formulă cunoscută. În fig. 24.8 este ilustrată o cromatogramă de combustie.

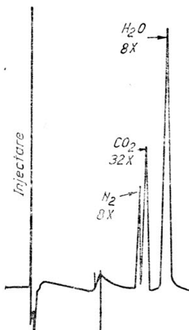


Fig. 24-8. Cromatogramă C—H—N, tipică.

Actualmente, pentru determinarea C, H și N, există instalații complet automatizate și computerizate. Probele sînt cîntărite pe o microbalanță automată, încărcate în aparat și computerul, programat pentru a executa analiza, intră în funcțiune.

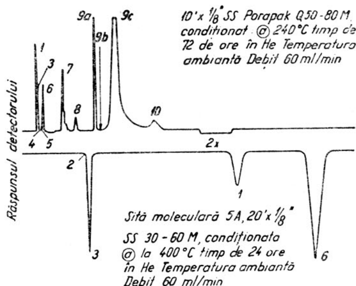
Aproape la fiecare a zecea probă este un standard. Avînd la bază rezultatele obținute pentru standard, computerul reglează temperatura, debitul de gaz și condițiile de combustie, furnizînd, pentru fiecare probă, o înregistrare a conținutului procentual de C, H și N. Fiecare analiză are nevoie de circa 15 minute. Instalația poate funcționa și nesupravegheată, în timpul nopții, întrucît pot fi încărcate 40 de probe. Într-un laborator această instalație poate funcționa continuu (24 de ore din 24).

Cu ajutorul cromatografiei de gaze pot fi analizate, în mod curent, multe alte probe gazoase. De exemplu, pot fi separați și determinați componenții aerului și gazului natural. În studiile privind poluarea aerului, prin cromatografia de gaze sînt analizați, în mod curent, o serie de compuși, ca: alchili de plumb, hidrocarburi polinucleare, CO, gaze de eșapament auto (s-au identificat deja peste 75 de compuși), aldehide și cetone volatile, oxizi de sulf și de azot.

În fig. 24.9 este ilustrată o cromatogramă pentru separarea impurităților din etilenă (gaze permanente). Cele două cromatograme sînt rezultatul unei modificări a instalației. După blocul pentru probă, în curentul de gaz este introdus în perete despărțitor (1 : 1). Fiecare braț al peretelui despărțitor conduce la o coloană separată. În acest mod, fiecare injectare este supusă analizei în două coloane diferite și este obținută o separare completă. Trebuie scos în evidență faptul că, în coloană, separarea se efectuează la temperatura ambiantă, fapt tipic pentru separările gazelor permanente. În fig. 24.10 sînt prezentate cromatogramele și determinările ulterioare ale conținutului de CO din respirația fumătorilor și nefumătorilor.

Prin cromatografia de gaze, pot fi separate cu ușurință multe lichide complexe și probe solide. De exemplu, au fost separate: reziduuri de pesticide și ierbicide (vezi fig. 24.5), distilați și produse de petrol, hidrați de carbon, acizi grași, vitamine, rășini, solvenți, uleiuri volatile (ca de exemplu ulei de mentă), alimente și alimente falsificate.

În fig. 24.11 sînt prezentate cromatogramele cîtorva băuturi alcoolice, în care au fost identificați compuși organici obișnuiți cu punct de fierbere mai scăzut. În multe băuturi alcoolice, ca de exemplu vinurile, au fost identificați peste o sută de compuși.



Nr. picului	1	2	3	4	5	6	7	8	9(a,b,c)
Compusul	H_2	Ar	O_2	CO	NO	CH_4	CO_2	N_2O	C_2H_4
Cantitatea (ppm)	31	1	20	0,1	0,1	60	1,7	0,1	(99,9+%)

Fig. 24-9. Determinarea impurităților din etilenă (C_2H_4) utilizînd cromatografia de gaze cu coloană dublă.

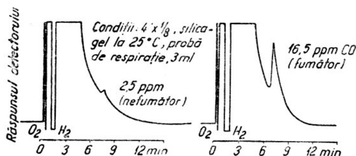
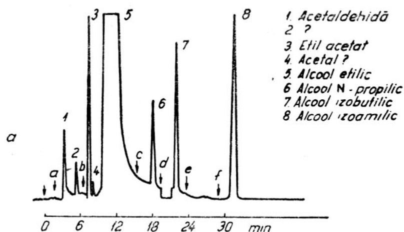
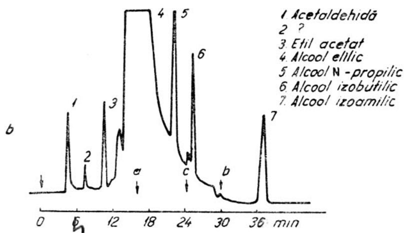


Fig. 24-10. Analiza cantităților de monoxid de carbon din respirație, la nivel, sub formă de urme.

Pentru descompunerea amestecurilor foarte complexe este adeseor necesară puterea de rezoluție proprie coloanelor capilare. De exemplu, utilizînd acest procedeu, au fost studiate, foarte atent, fracțiunile de distilare obținute din țiței. S-au găsit peste o sută de compuși, mulți dintre ei fiind identificați. În fig. 24.12 este prezentată separarea unei fracțiuni de distilare din țiței. În acest exemplu au fost identificați 66 de compuși, majoritatea fiind hidrocarburi saturate conținînd de la 5 la 9 carboni. Alte procedee utile sînt: conversia probei într-un derivat și programarea temperaturii.

Unii compuși au presiuni de vapori scăzute și, de aceea, nu sînt eluați cu ușurință în cromatograful de gaze. Alții au presiuni de vapori atît de scăzute, încît, în intervalul de temperatură în care funcționează cromatograful de gaze, nici nu vor exista sub formă de vapori, la un nivel de concentrație corespunzător. Unii dintre acești compuși pot fi convertiți în derivați, care posedă presiuni de vapori apreciabile. Separarea este apoi realizată cu





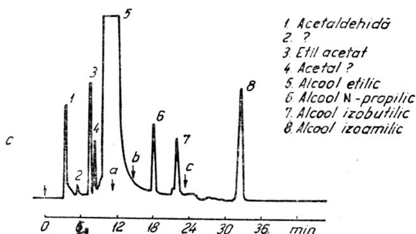


Fig. 24-11. Cromatograme de gaze pentru băuturi alcoolice: (a) Bourbon; (b) vermut; (c) rom.

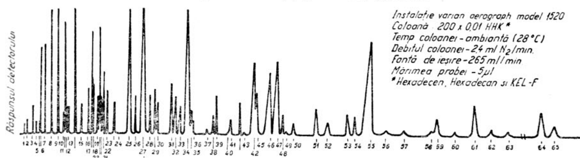


Fig. 24-12. Separarea unei fracții de distilare din țiței într-o coloană capilară.

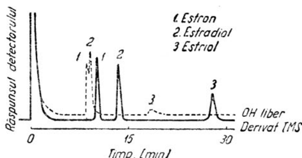


Fig. 24-13. Comparaţie între separarea unui amestec complex de parafine normale folosind cromatografia de gaze izotermă şi cu temperatură programată.

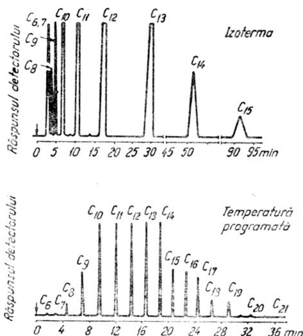


Fig. 24-14. Comparaţie între separarea unui amestec complex de parafine normale, folosind cromatografia de gaze izotermă şi cu temperatură programată.

aceşti derivaţi. Pentru prepararea derivaţilor, se folosesc în mod frecvent două reacţii: formarea de esteri şi sililarea. În fig. 24.13 se ilustrează mărirea rezoluţiei, după convertirea sterolilor (grup liber —OH), în derivaţi tetrametilsililici [grup $—OSi(CH_3)_3$].

Cromatografia de gaze cu temperatură programată este o metodă cu gradient, în care, proba este introdusă în coloană la o temperatură scăzută (adeseori coloana este la temperatura ambiantă), şi apoi, temperatura coloanei este ridicată, cu o viteză uniformă, pînă la o temperatură maximă predeterminată.

În majoritatea aplicaţiilor se utilizează o creştere liniară a temperaturii, deşi este posibilă şi o programare neliniară. În general, programarea temperaturii este folosită la separarea amestecurilor complexe, în care componenţii diferă foarte mult în ceea ce priveşte presiunea lor de vapori. De exemplu, la o temperatură constantă, componenţii cu punct de fierbere scăzut apar devreme şi, dacă, temperatura coloanei este prea ridicată, ei vor ieşi din coloană, prea repede, sub formă de picuri.

Dacă temperatura coloanei este prea scăzută, componenţii cu punct de fierbere mai înalt, vor ieşi din coloană prea încet şi, de aceea, apar ca picuri sau pot să nu mai apară deloc. Acest fapt este ilustrat în fig. 24.14 *a*, în care, pentru separarea unui amestec complex de hidrocarburi saturate, s-a utilizat o coloană cu temperatură constantă. Prin utilizarea unei temperaturi programate s-au obţinut, pentru tot amestecul, picuri complet definite.

Acest fapt este ilustrat în fig. 24.14 *b*, în care se prezintă separarea unui amestec mai complex de hidrocarburi saturate. Trebuie scos în evidenţă şi faptul că, separarea a fost efectuată într-un timp de trei ori mai mic decît cel necesar separării prezentate în fig. 24.14 *a*.

24.8. ÎNTREBĂRI

1. Prin ce se deosebeşte cromatografia de gaze de alte procedee cromatografice?
2. Descrieţi caracteristicile cromatografului de gaze şi modul în care este utilizat pentru analize calitative şi cantitative.

3. Care sînt componentele de bază ale unui cromatograf de gaze? Descrieţi-l pe fiecare în mod detaliat.

4. Cum se etalonează detectorul unui cromatograf de gaze.

5. Ce tipuri de compuşi pot fi separaţi cu ajutorul cromatografiei de gaze.

6. Cum poate fi aplicată cromatografia de gaze la analiza unor elemente?

7. Explicaţi modul de lucru al unui detector de conductibilitate termică.

8. De ce temperatura blocului pentru probă trebuie să fie mai mare decît temperatura coloanei?

9. Explicaţi care este importanţa faptului că, într-o cromatogramă de gaze, picul standardului intern trebuie să fie apropiat de picul probei.

10. Azotul este mult mai ieftin decît heliul. De ce nu este utilizat azotul, drept gaz purtător, atunci cînd se foloseşte un detector de conductibilitate termică.

11. Sugeraţi un procedeu care poate fi folosit pentru o depunere uniformă a fazei lichide pe un suport solid inert. De ce este necesar ca faza lichidă să fie depusă sub forma unui strat uniform?

12. Care sînt problemele ce pot apare atunci cînd un suport solid este acoperit cu o cantitate prea mare de fază lichidă. Luaţi în considerare problemele apărute înainte şi după umplerea coloanei.

24.9. PROBLEME

1. Calculaţi volumele de retenţie ale fiecărui component din fig. 24.5, dacă debitul gazului purtător este de 60 ml/min.

2*. Dacă pentru separarea din fig. 24.5 se foloseşte o coloană cu o lungime de 3,0 m, să se calculeze numărul de talere teoretice şi HEPT, utilizînd picul nr. 3.

3*. S-au separat 4 μl de amestec conţinînd numai substanţele A şi B. Înălţimea şi lăţimea picului la 1/2 *H* au fost 75 mm şi 9 mm pentru A şi respectiv 64 mm şi 17 mm pentru B. Valorile obţinute pentru înălţimea şi lăţimea picului, pentru 1 μl de substanţă A pură au fost 58 mm şi 6 mm, iar pentru 1 μl de substanţă B pură au fost 38 mm şi 14 mm. Ştiind că densităţile lui A şi B sînt 1,32 g/ml şi, respectiv, 1,60 g/ml, să se calculeze cantitatea de A şi B în probă.

4. Prin cromatografia de gaze a fost separat un amestec necunoscut conţinînd substanţa pesticidă acid 2, 4 diclorofenoxiacetilic (2,4-D). S-a cîntărit o cantitate de 10,0 mg de amestec necunoscut şi a fost dizolvată în 5,00 ml de solvent. Calculaţi cantitatea procentuală de 2, 4-D din amestecul necunoscut, dacă au fost obţinute următoarele date:

mg de 2,4-D per 5 ml	Mărimea probei (μl)	Aria picului (mm^2)
2,0	5	12
2,8	5	17
4,1	5	25
6,4	5	39
necunoscut	5	20

5*. Benzenul poate fi convertit în etilbenzen utilizînd bromură de etil şi catalizator Friedel-Crafts. Cantitatea de etilbenzen în benzen, utilizată şi ca solvent, poate fi determinată folosind, ca standard intern, toluenul (A). Calculaţi cantitatea de etilbenzen (B) prezentă în necunoscut, dacă s-au obţinut următoarele date. Pentru fiecare s-a folosit o probă de 5 μl.

A (mg)	B (mg)	Aria A (mm^2)	Aria B (mm^2)
0,1	0,1	6,1	4
0,1	0,4	5,9	15
0,1	0,8	6,0	31
0,1	1,2	6,1	49
0,1	necunoscut	6,0	27

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrşitul cărţii.

6. O serie de monozaharide au fost izolate dintr-o probă de glicoproteină și apoi au fost sililate. După injectare și separare s-au obținut următoarele rezultate.

Calculați procentul fiecărui component, presupunînd că fiecare component are același factor de răspuns.

Compusul	Aria picului, (mm^2)
Fructoză	30
Xiloză	32
Manoză	42
Galactoză	18
Glucoză	16
N-acetilglucosamină	57
N-acetilgalactosamină	34

7*. O probă de carne (3,2045 g) a fost tratată pentru a extrage lindanul și soluția a fost diluată la 1 000,0 ml. După injectarea într-un cromatograf de gaze a fost obținut un pic cu o arie de 32,6 mm^2 (picul corespunzător lindanului). S-a injectat un standard (0,541 ng/10 ml) și s-a obținut un pic cu aria de 41,7 mm^2. Calculați cantitatea de lindan în proba de carne, în părți per miliard, dacă în fiecare caz s-a injectat o cantitate de 5,0 μl.

25.
METODE DE CROMATOGRAFIE PLANĂ

25.1. INTRODUCERE

Metodele plane, cum sînt cromatografia pe hîrtie și pe strat subțire, pot fi utilizate pentru separarea unei largi varietăți de amestecuri organice și anorganice. În comparație cu metodele de coloană, aceste procedee au avantajul de a fi simple, rapide, puțin costisitoare, avînd o putere de rezoluție excelentă. Deoarece se pot manipula numai cantități de probă foarte mici, principala lor aplicație constă în analiza calitativă, deși se pot obține și rezultate cantitative. Metodele plane pot fi folosite și pentru purificare, în cromatografia preparativă (pînă la 2 g). Această aplicație practică are o importanță deosebită în analizele biologice și farmaceutice, precum și în chimizarea produselor naturale. În general, analiza calitativă este posibilă prin compararea cu standarde a valorilor R_f ale probei sau prin izolarea compusului separat de pe stratul subțire și identificarea sa prin metode chimice și/sau instrumentale.

Întrucît cromatografia plană este similară cu cromatografia pe coloană, și în acest caz, separările se vor baza pe fenomene de adsorbție, repartiție, excludere — difuzie și schimb ionic. Dacă în cromatografia pe hîrtie predomină, în special, fenomenul de repartiție, în cromatografia pe strat subțire se utilizează, în mod frecvent, toate cele patru mecanisme (predominînd totuși, adsorbția și repartiția). Prin metode plane pot fi separate, la fel de bine, amestecuri anorganice sau organice. Totuși, cele mai multe aplicații practice se referă la separarea amestecurilor organice.

În marea majoritate, metodele experimentale sînt similare, pentru toate metodele plane. Diferența constă numai în prepararea hîrtiei sau a stratului subțire. Din acest motiv, fiecare metodă va fi prezentată, pe scurt, din punctul de vedere al preparării. Ulterior, vor fi descrise procedeele experimentale, care includ tratamentul pregătitor, aplicarea probei, camerele de developare, developarea și vizualizarea.

În ultima parte vor fi prezentate, pe scurt, cîteva aplicații tipice.

25.2. CROMATOGRAFIA PE HÎRTIE

Ca metodă, cromatografia pe hîrtie a fost introdusă în anul 1944 și, în formă simplificată, poate fi descrisă prin trecerea unei faze mobile lichide prin structura poroasă a hîrtiei, care conține faza staționară. Developarea este terminată înainte ca faza mobilă să atingă marginea hîrtiei, astfel încît zonele sînt distribuite de-a curmezișul hîrtiei. Dezavantajele cromatografiei pe hîrtie, comparativ cu cromatografia pe strat subțire, constau în fap-

tul că necesită timpi de developare mai lungi, zonele nu sînt întotdeauna clar definite, în analizele cantitative exactitatea este destul de slabă şi, cîteodată, condiţiile de developare sînt dificil de reprodus.

Tipuri de hîrtie. Există multe varietăţi de hîrtie foarte uniforme, de la un lot la altul. Ele pot fi procurate cu diferite mărimi, forme, porozităţi, grosimi şi tratamente chimice (tratare acidă sau bazică). În general, hîrtia este compusă din fibre de celuloză direcţionate în mod dezordonat. Celuloza, însăşi, este o împletitură de lanţuri polimerice de hidraţi de carbon (masa moleculară >100 000), avînd un caracter hidrofil şi legate printr-un sistem stabil de legături de hidrogen. Apa sau alţi solvenţi foarte polari, sînt strîns reţinuţi în sistemul celulozei hidrofile şi pot fi consideraţi a fi „diferiţi" de apa obişnuită sau de solvenţii polari.

Hîrtiile cromatografice pot fi modificate, în cîteva moduri, pentru a le schimba comportamentul cromatografic. De exemplu, hîrtia poate fi impregnată cu diatomită, alumină, silicagel şi cu răşini schimbătoare de ioni. Aceste hîrtii vor prezenta proprietăţile acestor adsorbanţi şi, în consecinţă, influenţează retenţia fazei lichide staţionare, precum şi desfăşurarea adsorbţiei sau repartiţiei pentru un anumit amestec. Hîrtia impregnată cu o răşină schimbătoare de ioni va avea proprietatea de a schimba fie cationi, fie anioni.

Dacă hîrtia este acetilată (grupările hidroxi sînt transformate în grupări acetilice), hîrtia va avea proprietăţi hidrofobe. Ea tinde să reţină, ca fază staţionară mai degrabă un solvent de tip hidrofob, decît un solvent de tip hidrofil. Acest tip de aplicaţie se referă la cromatografia cu fază inversă. De asemenea, hîrtia poate fi făcută să devină hidrofobă printr-un tratament siliconic sau prin impregnare cu polimeri organici inerţi de tip nepolar.

Dacă sînt necesare condiţii de eluţie foarte corosive, se poate utiliza un tip de hîrtie cu fibră de sticlă. Efectul de adsorbţie, datorat sticlei, poate fi minimalizat printr-un tratament special.

Cromatografia pe hîrtie este, în mod special, o cromatografie de repartiţie, existînd o largă varietate de combinaţii de faze staţionare şi mobile. Nu este necesar ca cele două sisteme să fie nemiscibile. Tipurile de faze staţionare utilizate pot fi împărţite în sisteme apoase, hidrofile şi hidrofobe.

Faza staţionară apoasă. Apa este reţinută, cu uşurinţă, de către hîrtie. Prin urmare, o hîrtie echilibrată, din punctul de vedere al apei, este obţinută prin suspendarea hîrtiei într-o cameră închisă, a cărei atmosferă este saturată cu apă. Dacă se doreşte obţinerea unei faze apoase tamponate sau a unei faze formată dintr-o soluţie de sare, hîrtia este introdusă în soluţia respectivă şi apoi expusă într-o cameră cu atmosfera saturată cu apă. Acest sistem este folosit, în special, la separarea amestecurilor moderat polare, pînă la cele foarte polare (ionice).

Faza staţionară hidrofilă. Pentru o fază staţionară hidrofilă se poate utiliza un solvent organic. Dacă solventul este destul de volatil, hîrtia poate fi echilibrată într-o cameră a cărei atmosferă este saturată cu solventul respectiv. Solventul, faza staţionară, este dizolvat într-un diluant foarte volatil şi hîrtia este scufundată în soluţie. După aceea, în timp ce se usucă în aer, diluantul volatil se evaporă, lăsînd faza staţionară distribuită în mod uniform, pretutindeni, în hîrtie. Dintre solvenţii hidrofili, cei mai utilizaţi, se pot menţiona alcoolul metilic, formamida, glicolii, celosolvii şi glicerolul.

Faza staţionară hidrofobă. Aşa cum s-a arătat anterior, hîrtia poate fi modificată astfel încît să poată să reţină o fază staţionară hidrofobă. Pentru

Tabelul 25.1. **Faze mobile pentru cromatografia pe hîrtie**

a. Izopropanol-amoniac-apă (9 : 1 : 2)
b. *n*-Butanol-acid acetic-apă (4 : 1 : 5)
c. Apă-fenol
d. Formamidă-cloroform
e. Formamidă-cloroform-benzen
f. Formamidă-benzen
g. Formamidă-benzen-ciclohexan
h. Dimetilformamidă-ciclohexan
i. Kerosen-izopropanol 70 %
j. Ulei de parafină-dimetilformamidă-metanol-apă

introducerea solventului hidrofob în hîrtia modificată, se poate folosi echilibrarea în vaporii de solvent sau scufundarea într-o soluție de solvent și diluant volatil. Ca solvenți se utilizează: dimetilformamida, kerosenul, hidrocarburi aromatice și alifatice, precum și unii solvenți oxigenați.

Faza mobilă. Drept fază mobilă se pot folosi numeroase combinații. Se pot utiliza amestecuri de doi, trei sau mai mulți solvenți, soluții de săruri și soluții tampon. În unele cazuri, alegerea optimă a condițiilor de eluție se face în urma unui proces de încercări și de eliminare a erorilor. Totuși, pentru determinarea condițiilor de eluție, pot fi folosite unele indicații generale. De exemplu, pot fi luate în considerație caracteristicile componenților din amestec și tipul fazei staționare. Avînd la bază aceste considerații, precum și faptul că există o experiență cîștigată timp de peste patruzeci de ani, pot fi inventariate condițiile de eluție specifice. În tabelul 25.1 sînt expuse, pe scurt o serie de condiții de eluție tipice. Pentru separările substanțelor hidrofile se folosesc amestecurile de la (a) la (c), pentru substanțele intermediar hidrofile, amestecurile de la (d) la (g), iar pentru substanțele ~~hidrofile,~~ hid. de la (h) la (j). De asemenea, este posibil ca, în cazul fiecărui amestec, să fie utilizate diferite rapoarte pentru a realiza o schimbare mai gradată a puterii de repartiție.

25.3. CROMATOGRAFIA PE STRAT SUBȚIRE

Cromatografia pe strat subțire este o metodă cromatografică de importanță majoră, simplă, flexibilă și ieftină. Separările pe strat, care este o fază staționară subțire depusă pe o placă de sticlă, de metal sau de plastic, sînt influențate de procesele de adsorbție, repartiție, excludere sau schimb ionic. În general, primele două procese sînt cele mai importante și, numai ele vor fi luate în considerație în acest capitol. Cromatografia pe strat subțire prezintă o serie de avantaje, față de cromatografia pe hîrtie. În afară de faptul că se pot realiza separări, nu numai prin repartiție ci și prin alte procedee, ea conduce la separări mai nete și mai rapide, are o sensibilitate mai înaltă, compușii separați sînt reacoperiți mai repede și se poate adapta mai ușor la separarea concentrațiilor mai mari.

Acoperirea (Depunerea). În general, cromatografia pe strat subțire este realizată, experimental, ca o metodă plană, dar prezintă proprietățile unei metode pe coloană. Ca urmare, orice fază staționară, utilizată în aplicațiile pe coloană drept fază staționară, poate fi utilizată și în cromatografia

pe strat subţire, cu condiţia ca să dispunem de un suport avînd mărimea particulei suficient de mică şi putînd fi adus, printr-o metodă oarecare, sub formă plană.

Stratul subţire constă dintr-un liant şi un suport activ. Amestecul este realizat sub forma unei emulsii apoase, care este apoi întinsă pe o placă de sticlă, de metal sau de plastic.

După evaporarea apei, pe placă rămîne un strat subţire de suport, continuitatea sa fiind realizată şi menţinută de către liant (care conferă, de asemenea, şi rezistenţă stratului). Plăcile trebuie să fie plane şi curate, pentru a nu afecta uniformitatea şi aderenţa stratului. Tipice, pentru metodele plane, sînt aplicarea probei ce trebuie să fie separată şi tehnica de developare.

Straturile trebuie să fie uniforme, din punct de vedere al grosimii şi al cantităţii de suport per unitatea de suprafaţă. Straturile subţiri comercializabile satisfac aceste necesităţi. În plus, ele pot fi furnizate depuse pe sticlă, metal (Al) şi plastic în mărimi variate şi impregnate în diverse moduri pentru a se uşura developarea şi vizualizarea.

Cei mai utilizaţi suporţi, în cromatografia pe strat subţire, sînt silicagelul şi alumina. În general, substanţele acide şi neutre sînt separate pe silicagel, iar amestecurile bazice pe alumină. Drept suporţi, mai pot fi folosiţi celuloza, diatomita şi diverşi polimeri organici.

Dacă nu s-ar utiliza un liant, adsorbanţii nu ar adera foarte bine pe placa de sticlă sau pe alt material şi nu vor avea nici rezistenţă mecanică. Liantul cel mai utilizat este sulfatul de calciu (plaster of Paris*). Alţi lianţi utilizaţi sînt: amidonul, dispersiile plastice şi bioxidul de siliciu hidratat.

Indiferent de liantul utilizat, este posibil ca acesta să prezinte proprietăţi adsorbante, influenţînd astfel comportamentul cromatografic al stratului subţire.

În fig. 25.1 a este prezentat un dispozitiv mecanic pentru întinderea straturilor, comercializat ca atare, iar în fig. 25.1 de la (b) la (f) sînt prezentate metode de laborator mai simple, folosite în acelaşi scop.

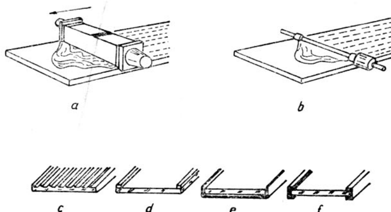


Fig. 25-1. Metode pentru întinderea straturilor subţiri: *a* — dispozitiv de întindere comercializat; *b* — baghetă de sticlă folosită ca întinzător; *c* — placă de sticlă cu caneluri pentru reţinerea stratului; *d* — benzi montate pe marginea plăcii de sticlă; *e* — tavă în care este culcată o placă de sticlă; *f* — şine cu ghidare ataşate la placa de sticlă.

* Ipsos sub formă de sulfat de calciu semihidratat (n.t.).

Alături de dispozitivele comercializate, metoda (d) este cea mai des folosită. Grosimea stratului este controlată de grosimea benzilor utilizate. Pentru separările în scopuri preparative sînt pregătite plăci cu grosimea de pînă la 2 mm, în timp ce pentru separările convenționale grosimea plăcilor este de circa 0,1—0,5 mm. În fig. de la (b) la (f), suspensia este turnată pe placă și pentru întinderea ei se folosește o baghetă de sticlă. După aceea, se evaporă apa și stratul este activat, prin uscare într-un cuptor, în funcție de suportul utilizat.

25.4. PROCEDEE EXPERIMENTALE

În cromatografia pe hîrtie și în cromatografia pe strat subțire se întrebuințează, în general, aceleași procedee experimentale, cu excepția preparării hîrtiei sau a stratului.

În cele ce urmează, vor fi luate în discuție procedeele comune ambelor metode.

Odată ce dispunem de hîrtia sau stratul dorit, procedeele experimentale pot fi împărțite în cinci etape de bază. Acestea sînt: tratamentul pregătitor, aplicarea probei, developarea, vizualizarea și interpretarea datelor.

Tratamentul pregătitor. Măsura în care se realizează tratamentul pregătitor va fi determinată de tipul cromatografiei (de repartiție sau de adsorbție) și de aplicarea finală. Adsorbanții au poziții adsorbante cu activități diferite și rețin, mai puternic, apa. Pentru ca adsorbția să fie folosită la capacitatea sa maximă, adsorbantul trebuie să fie într-un anumit grad de uscare (să fie activat). Drept rezultat, temperatura și timpul, în care sînt uscate straturile înainte de utilizare, determină numărul de poziții active disponibile și, în consecință, eficacitatea plăcii.

Așadar, procesul de activare (îndepărtarea apei) trebuie să fie reglat și controlat, iar straturile trebuie să fie menținute în condiții care mențin gradul de activitate. Adsorbanții nu trebuie să fie supuși la o temperatură de uscare prea înaltă sau un timp de uscare prea îndelungat, deoarece pot avea loc transformări chimice, care vor conduce la un comportament adsorbant modificat.

Procedeele pe hîrtie, în care predomină, în special, fenomenele de repartiție, necesită introducerea unei faze staționare lichide. Dacă această fază este apa, introducerea ei se face direct, deoarece hîrtia de celuloză obișnuită are o mare afinitate pentru apă. Anterior au fost descrise, deja, procedeele de preparare a hîrtiei cu alte faze staționare. Dacă este nevoie, hîrtiile pot fi depozitate într-o atmosferă saturată cu faza staționară lichidă.

Aplicarea probei. Înainte de aplicarea probei, pe hîrtie trebuie marcată originea, făcînd o zgîrietură sau un semn cu creionul pe margine. Originea, care reprezintă locul unde va fi aplicată proba, trebuie să fie suficient de departe de marginea hîrtiei sau plăcii, astfel încît să nu fie scufundată în sistemul de solvent utilizat pentru developare.

Procedeul de aplicare este determinat de mărimea probei și de scopul separării. În general, cantitățile care pot fi separate, fără ca să apară greșeli, prin adsorbție sau prin repartiție sînt de 50 mg și, respectiv, de 5 mg, pentru un strat de 20×20 cm avînd grosimea de 1 mm. Probele sînt aplicate sub formă de soluții, în volume foarte mici (1—100 μl).

Întrucît zonele nu pot fi mai mici decît cele aplicate inițial, este foarte important ca acestea să fie menținute cît mai mici și mai bine definite, altfel,

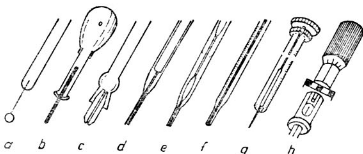


Fig. 25-2. Instrumente tipice pentru aplicarea probei în cromatografia plană.

se reduce rezoluția. În unele cazuri, concentrația petei de probă poate fi mărită prin adăugări repetate de mici fracții din soluția de probă. Pentru aceasta, proba este dizolvată într-un solvent volatil, după aplicare, solventul evaporîndu-se. Acest procedeu este repetat, pînă cînd este aplicată cantitatea de probă dorită. Fiecare aplicare trebuie efectuată cu foarte multă grijă, astfel încît să se mențină o zonă mică, bine definită.

În funcție de dimensiunile stratului, se pot aplica mai multe amestecuri. În general, probele diferite trebuie să fie aplicate la cel puțin 1—2 cm distanță, una față de alta. În fig. 25.2 sînt prezentate cîteva tipuri de dispozitive utilizate pentru aplicarea probelor. Tipul (*a*) este utilizat în special pentru analize calitative. Dacă bucla este confecționată din sîrmă de platină cu diametrul de 0,4 mm, iar diametrul buclei este de 1,5 mm, se obține o pată de aproximativ 10 μl. Tipurile de la (*b*) la (*h*) sînt folosite, atît pentru analize calitative, cît și pentru analize cantitative. Aceste felurite pipete, pot avea diferite mărimi și pot fi prevăzute cu un rezervor (ca în fig. 25.2*b*). Unele sînt etalonate pentru o anumită cantitate, iar altele au o etalonare gradată. Pipetele de mărimi foarte mici sînt umplute, prin acțiunea capilară, rezervorul (bulbul) fiind folosit pentru expulzarea probei. Pipeta din fig. (*b*), cunoscută sub numele de „Microcap" a fost concepută pentru o singură întrebuințare. În acest scop, se utilizează capilare de precizie, care pot fi înlocuite cu ușurință, și care au capacități de 1—100 λ. Pipetele tip „Microcap" asigură o acuratețe de 1%. În figurile (*g*) și (*h*) sînt prezentate microseringi tipice utilizate pentru aplicarea probelor. (Ele se mai utilizează și în cromatografia de gaze). Seringile trebuie să aibă o precizie înaltă și sînt, în general, etalonate astfel încît să poată fi expulzate diferite volume. Se pot procura seringi cu capacități de 1—100 μl avînd și o precizie corespunzătoare.

Camera de developare. Pentru realizarea unei separări corespunzătoare prin metode plane, trebuie ca procesul cromatografic să aibă loc într-o cameră a cărei atmosferă este saturată cu fază mobilă. Camera poartă numele de cameră de developare. În fig. 25.3 *a* și *b* sînt prezentate două exemple tipice: pentru cromatografia pe strat subțire și pe hîrtie.

În practică, proiectarea acestora ține seama de modul în care se realizează procesul cromatografic: ascendent sau descendent. Developarea ascendentă are loc atunci cînd faza mobilă urcă din rezervor pe hîrtie sau pe stratul subțire, iar developarea descendentă atunci cînd faza mobilă coboară din rezervor. În cazul cromatografiei pe strat subțire, întrucît acesta are rezistență mecanică convenabilă, se preferă developarea ascendentă (fig. 25.3 *a*). În cazul cromatografiei pe hîrtie, deoarece aceasta are o rezistență mecanică slabă, se preferă developarea descendentă. Totuși, roluind hîrtia sub forma unui cilindru, se poate folosi și metoda ascendentă.

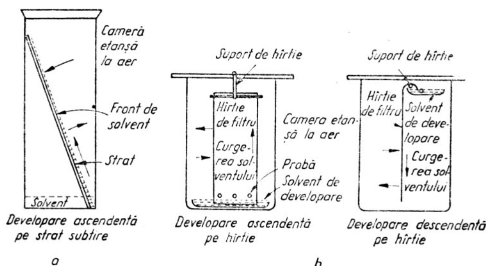


Fig. 25-3. Camere de developare utilizate în cromatografia plană. Săgețile indică direcția de mișcare a diferiților solvenți.

În cazul cromatografiei ascendente, faza mobilă urcă, datorită acțiunii fenomenului de capilaritate. Datorită acestui fapt, developarea are loc mai încet decît în cazul metodei descendente, cînd faza mobilă coboară datorită fenomenului de gravitație. De asemenea, datorită acestei diferențe, în cazul metodelor descendente, distanța parcursă în timpul curgerii, de către frontul de solvent, poate fi controlată numai prin lungimea foii, în timp ce, în cazul metodelor ascendente, aceasta este limitată de evaporarea și de proprietățile capilare ale hîrtiei sau stratului respectiv. Adeseori, se ajunge la un punct peste care faza mobilă nu mai poate urca.

Alt tip de cameră de developare, folosită uzual în cromatografia pe strat subțire, este camera sandwich (fig. 25.4). Și în acest caz, eluția are loc prin tehnica ascendentă. În practică, nu se poate spune dinainte, care tip de cameră de developare conduce la rezultate mai bune. Datorită condițiilor de saturare diferite, în cazul celor două tipuri de camere folosite, pentru aceeași probă, și cromatografele vor fi diferite. Pentru a se asigura condițiile de saturare în interiorul camerelor, adeseori pereții acestora sînt căptușiți cu hîrtie de filtru.

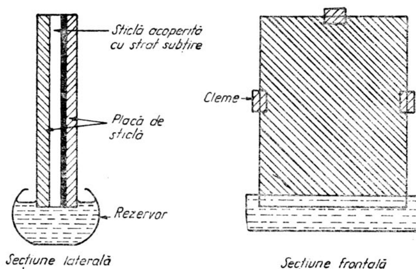


Fig. 25-4. Cameră sandwich pentru cromatografia pe strat subțire.

Developarea. Cheia reproductibilității metodelor cromatografice plane constă în capacitatea de a controla și reproduce developarea. Pentru aceasta nu este suficient ca, în rezervor, concentrația să fie aceeași. Trebuiesc menținute, de asemenea, aceleași valori pentru temperatură și timp, întrucît, orice modificare a gradului de saturație va influența rezultatele cromatografice.

Alegerea condițiilor de eluție depinde de modul de realizare a separării: prin repartiție sau prin adsorbție.

După aplicarea probei sau a unei serii de probe, separarea poate fi realizată printr-o metodă ascendentă sau descendentă, așa cum s-a menționat anterior. Terminarea eluției are loc atunci cînd hîrtia sau placa este scoasă din rezervor. În unele cazuri, se permite ca faza mobilă să migreze pînă la o anumită distanță. Dacă această distanță nu este predeterminată, trebuie să se marcheze drumul parcurs de frontul de solvent. După terminarea eluției, hîrtia sau placa este tratată pentru a se evapora faza mobilă. Pentru îndepărtarea fazei mobile se poate folosi încălzirea ușoară într-un cuptor sau cu ajutorul unui uscător (de păr). Du păaceea, se poate repeta developarea, fiind apoi urmată de terminarea eluției, îndepărtarea fazei mobile, developare ș.a.m.d.

Această metodă este cunoscută sub numele de developare multiplă. De fiecare dată, se pot menține aceleași condiții de eluție sau acestea pot fi schimbate. De exemplu, dacă amestecul conține soluții cu polaritate foarte diferită, se utilizează, mai întîi, condiția pentru o eluție slabă. Componenții probei care sînt eluați mai ușor, parcurg un drum mai lung. După uscare, următoarea developare se realizează cu un element cu o putere de eluție mai bună, eluția fiind terminată înaintea atingerii frontului anterior. Acest procedeu poate fi repetat de cîteva ori.

Developarea bidimensională este o formă a developării multiple. Proba este aplicată lîngă un colț și, în timpul developării, separarea are loc de-a lungul unei margini a hîrtiei sau a stratului subțire. După terminarea eluției și după uscare, hîrtia sau placa este rotită cu 90° și se execută o nouă developare, pe o direcție perpendiculară față de prima, de obicei, în condiții de eluție diferite. Acest lucru este ilustrat în fig. 25.5.

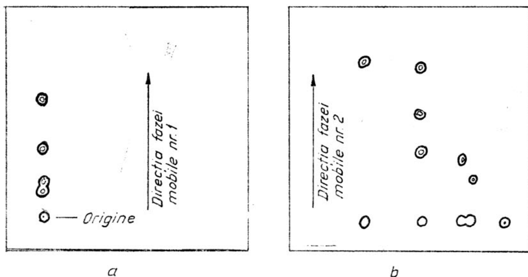


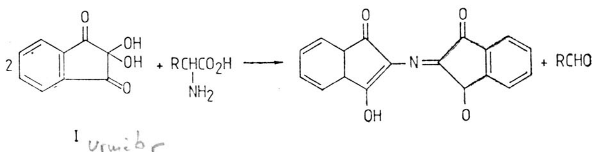
Fig. 25-5. Cromatogramă bidimensională pentru separarea unui amestec de șase componenți: (*a*) cromatograma în prima direcție; (*b*) cromatograma în a doua direcție, după rotirea cu 90° și utilizarea unei faze mobile diferite.

Developarea radială se realizează prin aplicarea probei în mijlocul hîrtiei sau plăcii. Faza mobilă pătrunde în placă, acolo unde este localizat spotul, prin intermediul unui fitil și parcurge, în mod circular, drumul de la centru spre margini.

Așadar, separarea apare sub forma unor inele concentrice.

Vizualizarea (Revelarea). Vizualizarea este procedeul de punere în evidență a spoturilor, după terminarea developării. Detectarea cea mai directă se poate baza chiar pe culoarea spotului, vizibilă sau fluorescentă. O practică foarte obișnuită o reprezintă încorporarea unui indicator fluorescent în stratul subțire.

În acest mod, după iluminarea stratului cu o lampă cu lumină ultravioletă, fluorescența spoturilor este atenuată sau mărită, comparativ cu fundalul. O altă metodă, foarte utilizată, constă în pulverizarea hîrtiei sau plăcii cu o soluție care reacționează cu soluții de pe hîrtie sau placă, producînd compuși colorați sau fluorescenți. De exemplu, aminoacizii sînt ușor detectați prin reacția cu ninhidrină (**I**);



În tabelul 25.2 sînt prezentate și alte soluții care pot fi pulverizate. Unele dintre ele (de exemplu, ninhidrina, indicatorii acid-bază) sînt comercializați sub forma unor spray-uri (butelii metalice cu aerosoli).

Dacă soluții sînt radioactivi sau pot fi radioactivați, pentru localizarea zonelor se poate folosi detectarea cu instrumente sensibile la radiații. Această metodă este folosită mai ales pentru detectarea compușilor biologici aflați în cantități extrem de mici sub formă de urme.

Adeseori, este necesar ca soluțiilor să li se atașeze atomi radioactivi.

După ce spotul este vizualizat, în mod normal, se calculează imediat valorile pentru R_f, deoarece poate apare fadingul (fenomenul de atenuare). Acest lucru este valabil, mai ales, cînd se utilizează revelarea chimică. Zona

Tabelul 25.2. **Reactivi tipici sub formă de spray**

Reactivul	Tipul compusului	Reactivul	Tipul compusului
Anisaldehide în H_2SO_4 și HOAc	Hidrați de carbon	Reactiv Dragendorff	În general alcaloizi și baze organice
Triclorură de stibiu în $CHCl_3$	Steroizi, glicozide steroide, lipide alifatice, vitamina A	Clorură ferică	Fenoli
		Fluoresceină-Br_2	Compuși nesaturați
Purpuriu de bromcrezol	a. Ioni de halogeni cu excepția F^-	8-Hidroxichinolină-NH_3	Cationi anorganici
	b. Acizi dicarboxilici	Ninhidridă	a. Aminoacizi
Verde de brom	Acizi carboxilici		b. Aminofosfați
2,4-Dinitrofenil hidrazină (2, 4 DNFH)	Aldehide și cetone		c. Aminozaharuri
		Nitrat de argint-NH_4OH-fluoresceină	d. Derivați halogenați

este încercuită cu un creion (sau prin zgîriere pe stratul subțire) și apoi hîrtia sau placa sînt fotografiate sau copiate cu grijă într-un caiet. Distanțele parcurse de zone și de frontul de solvent sînt măsurate, așa cum se arată în fig. 25.6, iar valoarea R_f este calculată cu ajutorul ecuației (22.9).

Evaluarea valorilor R_f poate fi utilizată în scopuri calitative, prin compararea cu valorile R_f ale unor compuși cunoscuți. Deoarece R_f este foarte sensibil la condițiile de tratare ale hîrtiei sau plăcii, la procedeul de developare și la parametrii developării, trebuie să fie controlate, cu mare atenție toate aceste variabile. În general, dacă este posibil, proba și standardul trebuie să fie developate împreună pe aceeași placă. Alt procedeu presupune separarea zonei de pe hîrtie sau placă, identificarea putînd fi făcută prin metode chimice convenționale sau prin metode instrumentale.

Analizele cantitative se realizează prin două metode, larg utilizate.

Prima metodă constă în scoaterea spotului de pe placă, separarea solutului de pe materialul plăcii și diluarea sa la un volum cunoscut. După aceea, pentru analiza cantitativă propriu-zisă, se poate alege o metodă funcție de nivelul concentrației și de proprietățile fizice și chimice ale solutului. Necunoscutele și standardele trebuie să fie aplicate pe aceeași hîrtie sau placă, pentru a evita erorile datorate condițiilor de developare diferite.

A doua metodă implică măsurarea ariei spotului, fiind cunoscut faptul că rădăcina pătrată a ariei este direct proporțională cu logaritmul cantității de substanță. Ariile spoturilor sînt măsurate cu ajutorul unui planimetru sau prin transferarea zonei pe o hîrtie milimetrică sau pe o hîrtie fotografică (fotocopiere). Pe hîrtia milimetrică se însumează pătrățelele, aflîndu-se aria, în timp ce ariile fotocopiate sînt decupate și cîntărite cu exactitate.

Ariile aflate pe o cromatogramă revelată pot fi măsurate și prin densitometrie (vezi cap. 21). Cromatograma revelată este trecută prin spotul unui densitometru, astfel încît pot fi înregistrate mărimea relativă și densitatea spoturilor. Se poate folosi de asemenea și baleierea prin absorbție, fluorescență sau radioactivitate. În fig. 25.7 este prezentată o trasare tipică a unei cromatograme prin metode instrumentale. Ariile aflate sub curbele de pe diagramă sînt proporționale cu cantitatea de solut.

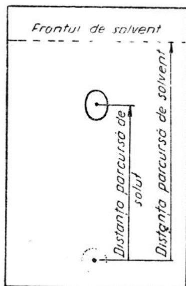
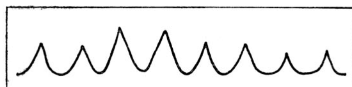


Fig. 25-6. Calculul valorii R_f.



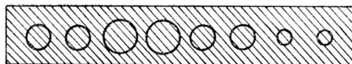


Fig. 25-7. Densitometru ideal trasînd o cromatogramă. Aria acoperită cu hașuri diagonale este baleiată de către densitometru.

În analizele cantitative pot apare erori mari, determinate de mulţi factori incluzînd variaţii în condiţiile de developare, puritatea reactivilor şi manipularea în timpul experimentării. În general, exactitatea analizei este de 3—10%. Atunci cînd spoturile sînt scoase de pe placă, se obţine o acurateţe mai bună, în timp ce, în cazul măsurătorilor direct pe placă, se obţine o acurateţe mai slabă.

25.5. APLICAŢII

Cromatografia pe hîrtie şi pe strat subţire are aplicaţii extrem de numeroase (părînd fără sfîrşit). De exemplu botanistul poate separa flavonoidele care există în plante. Este posibilă detectarea urmelor de pesticide în apă. Farmacistul sau biochimistul poate testa puritatea unui produs natural sau să identifice metaboliţii unui medicament dintr-o probă de excreţii animale. Într-un laborator juridic, analistul poate identifica prezenţa unor dorguri interzise, poate să compare diferite cerneluri sau poate identifica otrăvuri.

Analizele calitative şi cantitative efectuate în clinici, pe probe biologice sau metabolice, sînt capabile să detecteze, din timp, apariţia anumitor boli. Probabil că, principalele motive care au contribuit la folosirea intensivă a metodelor plane au fost succesele realizate şi posibilitatea procurării unor hîrtii sau plăci, cu proprietăţi reproductibile, la un preţ de cost relativ scăzut.

25.6. ÎNTREBĂRI

1. Comentaţi (justificaţi sau criticaţi) următoarea afirmaţie: „metodele cromatografice plane sînt adeseori descrise drept experimente cromatografice pe coloane subţiri deschise".
2. Enumeraţi cîţiva solvenţi hidrofili folosiţi ca agenţi de eluţie în cromatografia plană.
3. Enumeraţi cîţiva solvenţi hidrofili folosiţi ca agenţi de eluţie în cromatografia plană.
4. Descrieţi cum are loc procesul de repartiţie în cromatografia pe hîrtie.
5. Explicaţi de ce hîrtia este capabilă să reţină o cantitate însemnată de apă.
6. Enumeraţi factorii care influenţează valoarea R_f-ului în cromatografia de repartiţie pe hîrtie.
7. Enumeraţi factorii care influenţează valoarea R_f-ului în cromatografia de repartiţie şi de adsorbţie pe strat subţire.
8. Care este rolul liantului în cromatografia pe strat subţire?
9. Descrieţi un procedeu care poate fi utilizat pentru aplicarea unei cantităţi mari de probă dintr-o soluţie diluată.
10. Care este diferenţa dintre cromatografia ascendentă şi cea descendentă?
11. Prin ce procedeu se obţin cromatograme mai lungi, prin cromatografia ascendentă sau prin cromatografia descendentă. Explicaţi cauzele.
12. Să se calculeze valoarea R_f dacă cele două distanţe din fig. 25.6 sînt de 6,5 şi respectiv 10 cm.
13. Faceţi o comparaţie între aceste două procese: „developarea unei cromatograme" şi „eluţie".
14. Explicaţi cum poate fi folosit un densitometru, pentru analize cantitative executate prin metode cromatografice plane.
15. Enumeraţi factorii care influenţează acurateţea analizelor cantitative, în metodele cromatografice plane.

26. CROMATOGRAFIA PRIN SCHIMB IONIC

26.1. INTRODUCERE

Metodele cromatografice prin schimb ionic necesită un schimb ionic reversibil şi stoechiometric, între ionii din faza mobilă lichidă şi ionii poziţiilor de schimb din faza staţionară. S-ar părea că această metodă este limitată numai la separarea amestecurilor ionice sau parţial ionice. Deşi aceasta a fost cea mai importantă aplicaţie a metodei, recent, au fost realizate separări de molecule organice neionice, prin utilizarea schimbătorilor de ioni. În general, retenţia acestui tip de molecule este rezultatul caracterului foarte polar al schimbătorului de ioni şi al unei foarte atente selecţii a condiţiilor de eluţie.

Schimbătorii de ioni sînt folosiţi, în mod uzual, atît pentru separarea microprobelor (cantităţi <1 mg) cît şi a macroprobelor (cantităţi >1 g). Ca urmare, sînt utilizaţi în practică pentru analize cantitative şi purificare. Datorită aplicaţiilor macro, schimbătorii de ioni pot fi utilizaţi în staţii pilot şi la scară industrială. În general, în cadrul metodelor de schimb ionic pe coloană, se folosesc aceleaşi tehnici de laborator, de bază, comune metodelor de repartiţie şi de adsorbţie pe coloană.

Pe baza schimbătorilor de ioni a fost separată o largă varietate de amestecuri foarte complexe, incluzînd elemente foarte strîns înrudite cum ar fi Zr şi Hf, pămînturi rare, elemente transuraniene, halogeni, metale alcaline şi metale tranziţionale.

Au fost separate, de asemenea, amestecuri complexe de acizi organici (acizi carboxilici, fenoli etc.) şi de baze organice (amine, alcaloizi etc.) de aminoacizi, peptide şi proteine.

În laborator, schimbătorii de ioni pot fi utilizaţi în multe alte scopuri; ca de exemplu:

1. Îndepărtarea ionilor care interferă.
2. Separarea grupelor analitice.
3. Concentrarea probelor.
4. Stabilirea sarcinii ionilor.
5. Purificarea probelor.
6. Prepararea soluţiilor standard.
7. Determinarea constantelor de formare ale complecşilor.
8. Drept catalizatori acizi şi bazici.

În cele ce urmează vor fi luate în consideraţie numai cîteva dintre aceste aplicaţii speciale.

Apa deionizată se poate prepara trecînd apa prin două coloane, prima conţinînd un schimbător de cationi sub formă protonată, iar cea de a doua un schimbător de anioni sub formă bazică. Presupunînd că toate sărurile

din apă sînt cationi (M^+) și anioni(X^-) monovalenți, au loc următoarele reacții:

Schimbător de cationi: Rășină-$SO_3^- H^+ + MX \rightleftharpoons$ Rășină-$SO_3^- M^+ + HX$.

Schimbător de anioni: Rășină-$NR_3^+ OH^- + HX \rightleftharpoons$ Rășină-$NR_3^+ X^- + H_2O$.

Utilizînd acest procedeu, purificarea apei pentru analiza de laborator are două avantaje față de obținerea ei prin distilare:

1) procedeul prin schimb ionic este mai rapid și mai ieftin și 2) satisface într-un grad mai înalt cerințele de puritate impuse de un laborator științific.

Din păcate, din motive economice, purificarea apei prin schimb ionic pe scară largă pentru o comunitate umană mare, nu este încă posibilă.

La prepararea soluțiilor, schimbătorii de ioni pot fi utilizați în mai multe moduri. De exemplu, sărurile ionice pot fi scoase din amestecuri de reacție organice. Acest lucru facilitează, adeseori, purificarea compușilor organici prin cristalizare. O soluție de clorură metalică sau a unui anion oarecare, poate fi preparată prin trecerea unei soluții de nitrat metalic prin coloana unui schimbător de anioni încărcată în formă clorură sau în forma anionului care prezintă interes. Dacă printr-un schimbător de cationi în formă —H se trece o cantitate cîntărită de KCl și efluentul este colectat și diluat la un volum cunoscut, se poate prepara o soluție standard de HCl. Acest lucru este posibil, deoarece, schimbul de ioni este stoechiometric. În scop analitic, se poate realiza conversia sărurilor într-un acid (sau într-o bază, dacă se utilizează un schimbător de anioni în formă OH) (vezi și cap. 8). Totuși, trebuie scos în evidență faptul că se determină conținutul total de sare.

26.2. PROPRIETĂȚILE SCHIMBĂTORILOR DE IONI

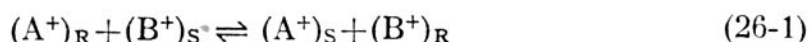
Schimbătorii de ioni de origine, structură și compoziție diferită vor prezenta, adeseori, proprietăți diferite.

Așadar, din punct de vedere experimental, este important să poată fi caracterizat un material schimbător de ioni. Din fericire, furnizorii sînt capabili să realizeze diferiți schimbători de anioni și de cationi, cu proprietăți uniforme de la un lot la altul.

Cunoașterea proprietăților schimbătorilor de ioni facilitează selecția unui schimbător de ioni corect, pentru o problemă dată. Cele mai importante proprietăți sînt: culoarea, densitatea, rezistența mecanică, mărimea particulei, capacitatea, selectivitatea, gradul de reticulare (proporția de legături încrucișate) umflarea relației, porozitate — suprafață specifică și rezistența chimică.

Importanța și metodele de stabilire ale acestor proprietăți sînt descrise în detaliu, în literatura de specialitate privind schimbul ionic. În această carte, vor fi luate în considerație numai proprietățile cele mai importante ale schimbătorilor de ioni sintetici.

Indiferent de solvent, schimbul de ioni monovalenți poate fi reprezentat prin următoarea ecuație:



$$(A^+)_R + (B^+)_S \rightleftharpoons (A^+)_S + (B^+)_R \qquad (26\text{-}1)$$

în care R și S se referă la cationul aflat în faza de rășină și respectiv în faza de soluție. Întrucît reacția ajunge într-o poziție de echilibru, se poate scrie

o expresie a constantei de echilibru, în termeni de concentrație (mai precis ar fi în termeni de activitate):

$$K_{A}^{B} = \frac{[A^+]_S[B^+]_R}{[A^+]_R[B^+]_S} \qquad (26\text{-}2)$$

Dacă se mențin condiții experimentale constante și concentrațiile lui A și B sînt scăzute, atunci K_{A}^{B} este o constantă și reprezintă o indicație a preferinței pe care un schimbător de ioni o arată, pentru un anumit ion, față de altul. Prin alegerea unui ion de referință, față de care sînt comparați ceilalți, se poate obține o scală de selectivitate. O astfel de scală tipică este prezentată în tabelul 26.1.

Pentru ca aplicația practică să aibă succes, atunci cînd se utilizează schimbători de ioni, trebuie ca schimbul să aibă loc rapid. Vitezele de schimb vor fi influențate de unele din proprietățile schimbătorului de ioni. În consecință, condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un schimbător de ioni optim trebuie să reflecte un compromis, între aceste proprietăți, incluzînd mărimea particulei, rezistența mecanică, gradul de reticulare, umflarea și relația porozitate — suprafața specifică.

Schimbătorii de ioni sintetici obișnuiți se bazează pe un polimer de tipul polistirenului. Granulele de polistiren (polimer liniar) au o rezistență mecanică scăzută și, prin adăugarea unor grupări funcționale (acid sulfuric sau grupări cuaternare de amoniu) solubilitatea este mărită foarte mult. Prin încorporarea de divinilbenzen, polimerul formează legături încrucișate, conferindu-se rezistență mecanică copolimerului; de asemenea, el este insolubil în toți solvenții, chiar atunci cînd polimerului îi sînt adăugate grupuri schimbătoare de ioni foarte polare.

Pozițiile de schimb sînt localizate, în primul rînd, în interiorul granulei de copolimer (vezi fig. 22.3) și sînt accesibile numai dacă copolimerul se

Tabelul 26.1. **Selectivitățile unor cationi și anioni pe schimbători puternic acizi sau respectiv, bazici**

Cationul	Selectivitatea[a]	Anionul	Selectivitatea[b]
H^+	1,0	OH^-	1,0
Li^+	0,9	Benzensulfonat	500
Na^+	1,3	Salicilat	450
NH_4^+	1,6	Citrat	220
K^+	1,75	I^-	175
Rb^+	1,9	Fenolat	110
Cs^+	2,0	HSO_4^-	85
Ag^+	6,0	NO_3^-	65
Mn^{2+}	2,2	Br^-	50
Mg^{2+}, Fe^{2+}	2,4	CN^-	28
Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}	2,6—2,9	Cl^-	22
Ca^{2+}	3,4	HCO_3^-	6,0
Sr^{2+}	3,85	IO_3^-	5,5
Hg^{2+}, Pb^{2+}	5,1—5,4	Format	4,6
Ba^{2+}	6,15	F^-	1,6

[a] Valorile sînt relative față de hidrogen (H)
[b] Valorile sînt relative față de hidroxid (OH)

umflă. Atunci cînd copolimerul se umflă, lanțurile polimerice se desfac, ceea ce conduce la formarea unor pasaje de trecere înguste prin granula de copolimer.

Dacă un schimbător de ioni este plasat într-un solvent polar, el se umflă, iar dacă solventul este nepolar, el se contractă. Concentrația electrolitului va influența, de asemenea, gradul de umflare.

Legăturile încrucișate conferă rezistență mecanică și întîrzie umflarea schimbătorului de ioni. Totuși, dacă porțiunea din interiorul schimbătorului de ioni nu este accesibilă (umflare slabă), se reduce foarte mult schimbul (cantitatea și viteza). O condiție optimă pentru lucrări analitice este de a încorpora, în copolimer, 8% legături încrucișate. Acest fapt reprezintă un compromis între rezistența mecanică și proprietățile de umflare.

Mărimea particulei și relația porozitate-suprafață specifică contribuie direct la viteza schimbătorului ionic. Particulele mici și suprafața specifică mare vor mări viteza de schimb. Mărimea particulei utilizată, va depinde de lungimea coloanei, diametrul ei și dacă, pentru controlul debitului de fază mobilă se folosește pomparea sau gravitația. În general, majoritatea aplicațiilor de laborator se desfășoară cu succes atunci cînd sînt folosite particule de schimbători de ioni de 100—200 mesh (0,147—0,074 mm).

Deși pentru schimbătorii de ioni descriși aici se folosește termenul de porozitate, schimbătorii de ioni nu sînt, cu adevărat, suporți poroși așa cum sînt alumina și zeoliții. Micile deschizături se realizează în funcție de umflare și nu sînt canale sau cavități permanente.

Capacitatea de schimb totală a unui schimbător de ioni este o măsură a cantității totale de ioni schimbabili, exprimată per unitatea de masă a unui schimbător de ioni uscat (mmoli/g) sau a unui schimbător de ioni care a absorbit apă (mmoli/ml). Ea se determină luînd o probă cîntărită, dintr-un schimbător de ioni, plasînd-o într-o coloană și trecînd prin coloană un mare exces de soluție de KCl. Pentru schimbătorul de cationi în formă H, efluentul va fi acid și poate fi tratat cu o soluție standard bază. Pentru schimbătorul de anioni, dacă schimbătorul este în formă OH, soluția va fi bazică și efluentul este titrat cu o soluție standard de acid. Dacă schimbătorul este în forma Cl, se folosește o soluție de KNO_3 și ionul schimbat Cl^- este determinat printr-o titrare cu Ag^+. Capacitatea de schimb poate fi calculată pe baza datelor de titrare și a masei schimbătorului.

Pentru cei mai uzuali schimbători de cationi și de anioni capacitățile de schimb sînt de aproximativ 5,0 și, respectiv, 3,5 mmoli/g. Aceste capacități sînt considerabil mai mari decît capacitățile schimbătorilor de ioni naturali, acesta fiind unul din principalele motive pentru care, în majoritatea cazurilor, sînt preferați schimbătorii de ioni sintetici.

În general, schimbătorii de ioni sînt stabili față de acizii tari și aproape față de toți solvenții organici.

În funcție de forma lor, schimbătorii de cationi (puternic acizi) sînt stabili pînă la aproximativ 150°C, iar schimbătorii de anioni (puternic bazici) sînt stabili pînă la aproximativ 70°C. Schimbătorii de anioni nu sînt stocați niciodată în formă OH deoarece se descompun rapid, în special dacă sînt uscați, depozitarea lor se face de obicei în formă Cl.

Deoarece schimburile au loc în proporții diferite, variind foarte mult pentru diferite tipuri de separări, trebuia ca, în coloană, debitele să fie controlate. În general, debitele se situează în domeniul de 0,5 ml/minut pînă la 5 ml/minut.

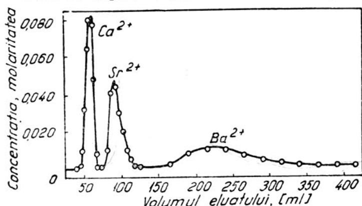
26.3. BAZELE SEPARĂRILOR

Separările amestecurilor anorganice se bazează pe unul din următoarele trei principii:

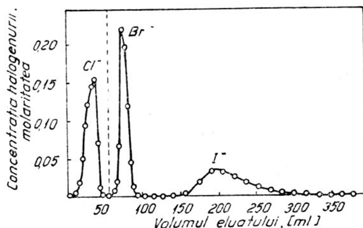
1. La concentrații scăzute, proporția în care are loc schimbul crește o dată cu creșterea valenței ionului schimbabil.
2. La concentrații scăzute și valență constantă, proporția în care are loc schimbul crește odată cu creșterea numărului atomic.
3. Proporția în care are loc schimbul este puternic influențată de formarea complecșilor.

Deși sînt utile și primele două principii, separarea amestecurilor anorganice, în special pentru ionii metalici, se realizează pe baza formării complecșilor. În plus, separarea datorată sarcinii și dimensiunii este foarte mult influențată de concentrație și temperatură. Pe măsură ce crește valoarea acestor parametri, schimburile observate sînt, adeseori, diferite față de cele prevăzute.

Figura 26.1 ilustrează cîteva separări bazate pe dimensiune. Trebuie evidențiat faptul că, ordinea apariției componenților amestecului în efluent este aceea prevăzută de experimentele de selectivitate (vezi tabelul 26.1).



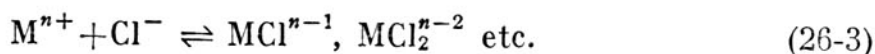
a



b

Fig. 26-1. Separări bazate pe dimensiune (mărime): *a* — Dowex-50 coloidal; 19 cm×2,5 cm^2; lactat de amoniu 1,2 M; 0,56 cm/min; *b* — Dovew 1×10,100 — 200 mesh, 6,7 cm×3,4 cm^2; 55 ml de $NaNO_3$ 0,5 *M*, apoi $NaNO_2$ 2,0 *M*; 1,0 cm/minut.

Utilizarea agenţilor de complexare. Deşi, pentru separarea ionilor metalici există mulţi agenţi de complexare anorganici şi organici, singurul ligand, care a fost studiat în mod extensiv şi are o largă întrebuinţare, este ionul de clor. Reacţia dintre un ion metalic şi ionul de clor constituie formarea, în etape, a unei serii de complecşi şi poate fi reprezentată prin expresia:



$$M^{n+} + Cl^- \rightleftharpoons MCl^{n-1}, MCl_2^{n-2} \text{ etc.} \qquad (26\text{-}3)$$

Complecşii prezenţi sînt determinaţi de concentraţia ionului de clor din soluţia în care acidul clorhidric este utilizat drept sursă de ioni de clor. În general, se poate considera că, în acest fel, cationul (ionul metalic) este convertit într-un anion (clorocomplex metalic). Aşadar, separarea este o separare de anioni plecînd de la cationi, deoarece, la diferite concentraţii ale ionului de clor, ionii metalici se află aici sub formă de cationi sau complecşi.

Determinarea condiţiilor de eluţie adecvate se poate realiza ca urmare a unui proces de încercări şi eliminare a erorilor, prin care, fiecare ion metalic este plasat pe o coloană cu schimbător de ioni, utilizîndu-se, ca agent de eluţie, HCl cu diferite concentraţii.

Astfel, pot fi stabilite concentraţiile de HCl necesare pentru a menţine ionul metalic pe schimbătorul de ioni şi, respectiv, pentru a-l scoate de pe acesta.

Totuşi, o abordare mai corespunzătoare a problemei constă în determinarea coeficienţilor de distribuţie (K_D) pentru ionii metalici, în funcţie de concentraţia de HCl, printr-un procedeu în soluţie sau pe coloană.

Cea mai utilizată este metoda în soluţie şi implică echilibrarea unui schimbător de ioni de masă cunoscută cu un volum cunoscut dintr-o soluţie standard a ionului metalic. După aceea, se analizează cantitatea de ion metalic rămasă în soluţie sau pe schimbătorul de ioni. Cu ajutorul acestor date se poate calcula K_D (vezi ecuaţia (22.8)).

Unul din sistemele foarte mult studiate este separarea ionilor metalici pe un schimbător de anioni puternic bazic în formă de Cl, utilizînd acid clorhidric. Au fost măsuraţi coeficienţii de distribuţie, pentru toţi ionii metalici şi pentru unii anioni, în funcţie de concentraţia de HCl (0,01—12 F). Aceste date au fost reproduse, sub forma unui tabel periodic, în fig. 26.2.

Aprecierea, dacă o separare pentru o pereche dată de ioni metalici este posibilă, se face comparînd valorile lor pentru K_D. Pentru probă se alege o concentraţie acidă astfel încît ambii ioni sînt reţinuţi. (K_D cu valoare înaltă). În primul amestec de HCl utilizat pentru eluţie, unul dintre metale are un K_D mare, iar celălalt un K_D foarte mic. Situaţia ideală ar fi ca un K_D să fie mai mare decît 10, în timp ce, pentru celălalt, valoarea să fie apropiată de zero. Al doilea ion metalic este eluat, schimbîn dconcentraţia de HCl pînă la un nivel care conduce la o valoare foarte scăzută a K_D, pentru acest ion metalic. Dacă sînt prezenţi mai mulţi ioni metalici, alegerea concentraţiilor de HCl trebuie făcută cu deosebită atenţie şi, în cazul amestecurilor metalice foarte complexe, adeseori, se realizează separări pe grupuri de ioni.

Datele din fig. 26.2 pot fi rezumate, aşa cum se arată în tabelul 26.2, în care concentraţiile de HCl prezentate reprezintă nivelele de acid minime necesare eluării ionilor metalici. Sub aceste valori ionii metalici sînt reţinuţi. În fig. 26.3 sînt prezentate cîteva cromatografe tipice.

Pentru multe amestecuri se pot realiza, destul de uşor, separări cantitative. Este posibilă, de asemenea, separarea unei cantităţi de metal, sub

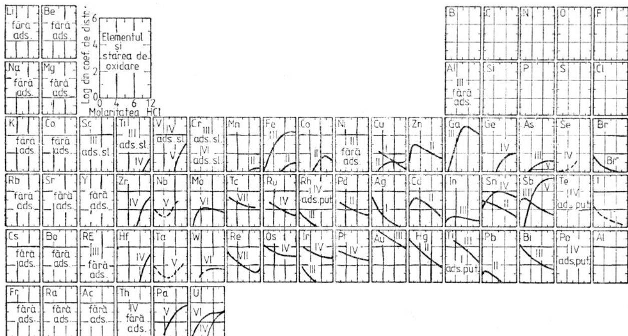


Fig. 26-2. Retenția elementelor pe un schimbător de ioni puternic bazic; din acid clorhidric:
fără ads. = fără adsorbție pentru $0{,}1 < M$ HCl < 12
ads. slabă = adsorbție slabă în HCl 12 M $(0{,}3 \leqslant Dv \leqslant 1)$
ads. puternică = adsorbție puternică $Dv \geqslant 1$.

Tabelul 26.2. **Ordinea aproximativă de eluție pentru metale, utilizînd acid clorhidric**

M HCl	Elementul și starea de oxidare
12	A) „Neadsorbabili":
	Metale alcaline
	Alcalino-pămîntoase
	Pămînturi rare (III), Al(III), Ni(II), Y(III), Tl(I), Ac(III), Th(IV)
	B) Adsorbiți încet:
	$D_v \approx 1$: Sc(III), Ti(III), V(IV), Ce(III), As(V)
	$D_v = 1$ la 3: Mn(II), In(III)
	C) Adsorbiți încet sau neadsorbiți, readsorbabili la o concentrație molară de HCl scăzută
9,5	Ti(IV)
8	Hf(IV) (Tendință de trenare)
7,5	Zr(IV) (Tendință de trenare)
7	Fe(II), V(V)
6	U(IV)
5,5	Ge(IV)
4,5	Co(II), As(III)
3	Cu(II) (Poate elua mai devreme)
1,5	Ga(III)
	Sb(V) (Se scoate foarte lent)
1	Pa(V) (Tendință de trenare)
	U(VI)
	Mo(VI) (Tendință de trenare, poate fi eluat în mai mult decît o singură bandă)
	Fe(III) (Tendință de trenare)
0,25	In(III) (Poate elua mai devreme)
0,02	Zn(II)
0,001	Cd(II)

Notă: următorii ioni sînt dificil de scos în mediul de clorură

a) Complecșii puternic clorurați: Ru(IV), Rh(IV), Pd(II), Pd(IV)?, Sn(II), Sb(III), Os(IV), Ir(IV), Pt(II) (?), Au(III), Hg(II), Tl(III), Bi(III)

b) Oxianionii: Cr(IV), Tc(VII), Re(VII)

c) Ionii hidrolizabili: Nb(V), Ta(V), W(VI), Sn(IV)

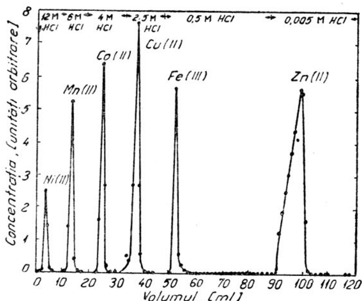


Fig. 26-3. Separare tipică de elemente, pe un schimbător de anioni puternic bazic, utilizînd acid clorhidric.

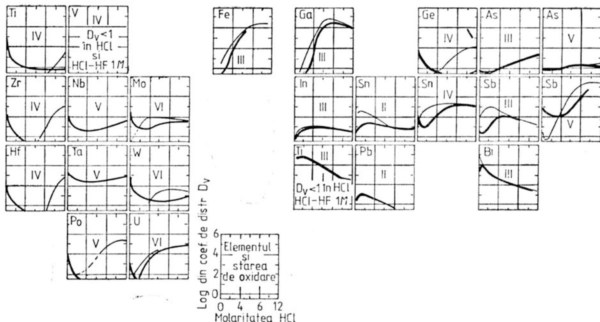


Fig. 26-4. Retenția unor elemente dintr-un amestec acid clorhidric — acid fluorhidric, pe un schimbător de anioni puternic bazic:

——— Coeficienții de distribuție în absența HF;

— — — Coeficienții de distribuție în amestecuri HCl—HF (uzual HF 1 *M*, cu excepția: zirconiului IV; hafniului IV, niobiului (V), tantalului (V) și protactiniului (V), pentru care *M* HF = 0,5).

formă de urme, dintr-o macrocantitate de alt ion metalic. Odată ce ionii metalici au fost separaţi şi colectaţi în recipiente diferite, pentru determinarea lor poate fi folosit orice procedeu adecvat, cu condiţia să fie suficient de sensibil. Aşadar, la alegerea metodei de analiză, se dă puţină atenţie interferenţelor (nu trebuie să existe niciuna cu excepţia ionului de Cl). Metodele analitice cantitative cele mai utilizate, în conjuncţie cu acest procedeu de separare, sînt spectrofotometria, absorbţia atomică, metodele de emisie şi titrările cu EDTA. În special, este folosită ultima dintre ele, datorită simplităţii, vitezei şi flexibilităţii acestei metode.

În mod similar, pot fi utilizaţi şi mulţi alţi liganzi anorganici. Aceştia includ HF, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, Na_2CO_3 şi H_3PO_4. Majoritatea lor (cu excepţia acizilor halogenaţi) sînt mai selectivi decît HCl, deoarece ei formează complecşi numai cu cîţiva ioni metalici. În fig. 26.4 sînt prezentate valorile K_D pentru unii ioni metalici, utilizînd amestecuri HF-HCl şi un schimbător de anioni. În fig. 26.5 se prezintă o schemă tehnologică şi procedeul recomandat pentru analiza şi separarea unui amestec metalic complex utilizînd o combinaţie a acestor condiţii de eluţie.

În prezenţa unor concentraţii mari de HCl, mulţi ioni metalici sînt reţinuţi, de către schimbătorii de anioni, sub formă de cloro-complecşi. Dacă se reduce concentraţia de HCl, complecşii disociază şi ionii metalici ies din schimbător. Dacă se utilizează un schimbător de cationi (puternic acid), ne putem aştepta la o comportare exact opusă. Astfel, la concentraţii de HCl mici se vor obţine valori de distribuţie mari (complecşii nu se formează deloc sau se formează parţial), iar la concentraţii mari de HCl se obţin valori de distribuţie scăzute (complecşii sînt formaţi). Aceste rezultate preconizate au fost verificate experimental, punîndu-se la punct o altă schemă de separare pentru ionii metalici.

Schimbările valorilor K_D, în funcţie de concentraţia de HCl, nu sînt atît de mari, în comparaţie cu valorile observate în cazul schimbătorilor de anioni.

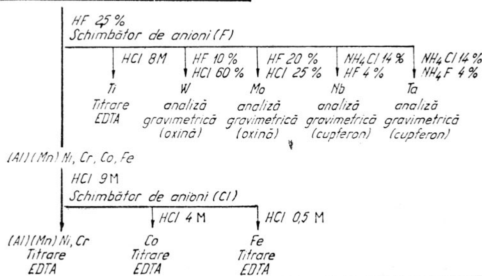


Fig. 26-5. Schema procesului tehnologic pentru separarea şi analiza unui aliaj rezistent la temperatura înaltă.

Pentru aceasta, principalul motiv este că legarea unui cation de poziția de schimb anionic de pe schimbătorul de cationi este mult mai puternică decît legarea complexului său de schimbătorul de anioni. Chiar dacă se realizează o concentrație înaltă de H^+ nu se va obține o scădere puternică a K_D pentru cationi cu sarcini multiple. Totuși, în practică se pot realiza multe separări.

Separarea amestecurilor organice. Compușii organici, care au un caracter ionic (acid sau bazic) pot fi separați pe schimbători de anioni sau de cationi. Se pot utiliza atît schimbători de ioni slab sau puternic acizi cît și bazici. Totuși, separările nu sînt limitate numai pentru moleculele organice care posedă un caracter ionic. Mulți compuși organici neionici sînt reținuți de către schimbătorii de ioni prin absorbție, salifiere sau prin alte interacțiuni între schimbător și solut. Separările pot fi realizate printr-o alegere adecvată a condițiilor de eluție.

La separarea moleculelor organice, trebuiesc luate în considerare și cîteva alte proprietăți. Moleculele organice își schimbă mărimea într-o proporție mai mare decît variațiile de mărime din ionii anorganici. În consecință, proprietatea de așa-zisă porozitate rășinilor devine mult mai importantă și determinantă pentru separarea compușilor organici. De fapt, mărimea moleculei organice poate fi principalul factor care determină separarea.

Deoarece mulți compuși organici sînt insolubili în apă, ori au o solubilitate limitată, în amestecurile de eluție trebuie să se utilizeze solvenți organici. În general, în funcție de solvent, vitezele de schimb (sau de retenție) sînt mai scăzute, gradul de umflare al rășinii este mai mic, disocierea schimbătorului este mai slabă și degradarea polimerului crește. Chiar și capacitatea de schimb totală a schimbătorului față de un solut organic poate fi complet diferită de aceea găsită pentru capacitatea de schimb a schimbătorului. Acest lucru este posibil deoarece retenția moleculei organice poate fi datorată atît absorbției sau altei interacțiuni între schimbători și molecula organică, cît și schimbului propriu-zis.

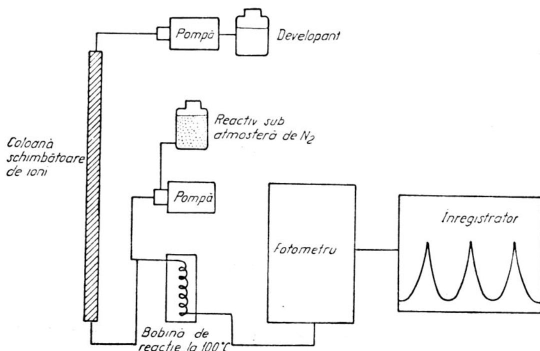


Fig. 26-6. Analizor automat pentru aminoacizi (Schema bloc).

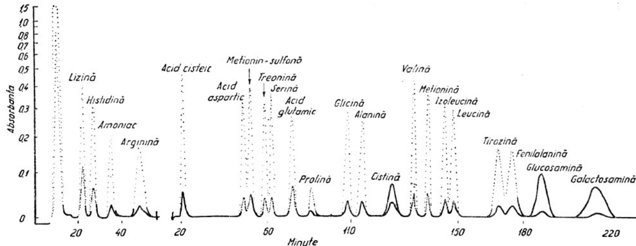


Fig. 26-7. Cromatogramă tipică pentru separarea unui amestec de aminoacizi pe un schimbător de cationi puternic acid, cu un analizor de aminoacizi. Proba încărcată 0,25 μmoli. Condiţii: temperatura coloanei 55°C; debitul 6,8 ml/oră. Aminoacizii bazici au fost separaţi pe o coloană de 0,9×5 cm, iar aminoacizii acizi şi neutri au fost separaţi pe o coloană de 0,9×57 cm.

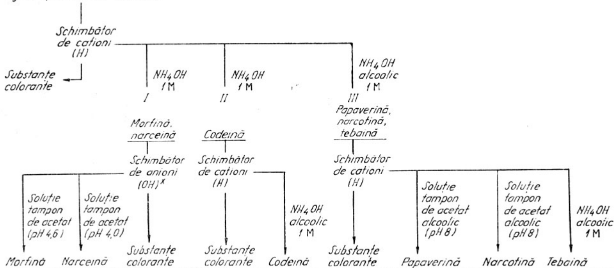
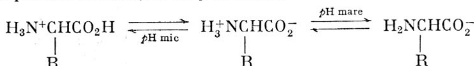


Fig. 26-8. Schema procesului tehnologic de separare a unui amestec de alcaloizi de opiu, pe schimbători de cationi și de anioni.

Un domeniu care prezintă interes considerabil este separarea aminoacizilor, peptidelor şi proteinelor. Aceste molecule conţin grupuri ionizabile care sînt puternic influenţate de *p*H. Astfel,



$$\underset{\displaystyle R}{\overset{}{H_3N^+\underset{|}{C}HCO_2H}} \underset{pH\ mic}{\rightleftharpoons} \underset{\displaystyle R}{H_3^+N\underset{|}{C}HCO_2^-} \overset{pH\ mare}{\rightleftharpoons} \underset{\displaystyle R}{H_2N\underset{|}{C}HCO_2^-}$$

Prin schimbarea *p*H-ului soluţiei, caracterul ionic bipolar al aminoacizilor este modificat şi acest principiu poate fi utilizat pentru separarea lor, pe schimbători de cationi.

De fapt, cromatografia prin schimb ionic a jucat un rol foarte important în cercetarea aminoacizilor, peptidelor şi proteinelor.

În general, în separarea aminoacizilor, variabilele pot fi alese între schimbător, *p*H, concentraţia speciilor ionice din agentul de eluţie şi tipul catenelor laterale de pe aminoacid. Analiza aminoacizilor se efectuează curent, în mod automat. În fig. 26.6 este prezentată o schemă-bloc generală a unui astfel de analizor automat. Amestecul de aminoacid este aplicat, în mod cantitativ, pe schimbătorul de cationi din coloană şi agentul de eluţie (soluţii tampon de citrat) este pompat prin coloană (adeseori se utilizează o eluţie cu gradient, prin care *p*H-ul este mărit, în mod treptat). Efluentul este amestecat cu ninhidrina într-o cameră de reacţie şi apoi trecut printr-un spectrofotometru. Cînd din coloană iese un aminoacid, are loc reacţia ninhidrinei şi se observă o absorbţie. Cromatograma se înregistrează sub forma unei reprezentări grafice a absorbanţei, în funcţie de cantitatea de agent de eluţie (exprimată în ml).

În fig. 26.7 este prezentată o cromatogramă reală obţinută în cazul separării aminoacizilor. Separarea completă şi analiza se poate realiza în circa 4 ore, în mod obişnuit folosindu-se debite de circa 0,5 ml/minut, iar temperatura coloanei menţinîndu-se la 50°C. Printr-un control foarte atent al condiţiilor de eluţie şi selectarea unui spectrofotometru adecvat pot fi analizate cantităţi foarte mici de aminoacizi, de pînă la 10^{-9} moli (1 nanomol). Aceasta înseamnă că se poate estima cantitatea de aminoacizi lăsată de o amprentă pe un pahar de laborator.

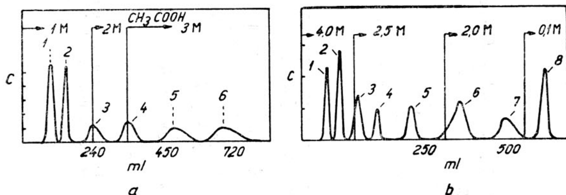


Fig. 26-9. Exemple de separări de molecule organice pe schimbători de ioni: *a* — separarea alcoolilor pe răşini cationice prin tehnica cunoscută sub numele de cromatografie de solubilizare; *1* — alcool *terţ*-butilic; *2* — alcool *n*-amilic; *3* — alcool *n*-hexilic; *4* — alcool *n*-heptilic; *5* — alcool *n*-octilic; *6* — alcool *n*-nonilic;
b — separarea alcoolilor pe răşini anionice prin tehnica cromatografiei de salifiere; *1* — glicerină; *2* — alcool metilic; *3* — propilen glicol; *4* — alcool etilic; *5* — alcool izopropilic; *6* — alcool *terţ*-butilic; *7* — alcool sec-butilic; *8* — alcool *n*-butilic.

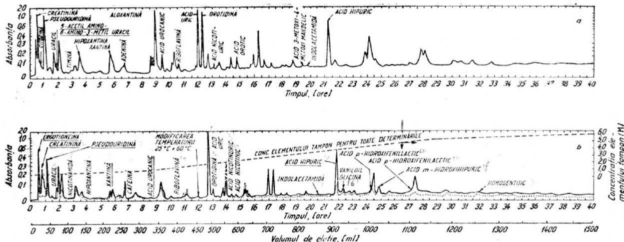


Fig. 26-10. Cromatograme pentru separarea componenților din urină obținute cu o coloană cu rășină schimbătoare de anioni folosind eluția la presiune ridicată:

a — 2,0 ml de urină de la un tînăr de 20 de ani dintr-o familie cu nefrită ereditară; absorbanța la 260 nm;

b — 0,5 cm³ urină, amestec de urină recoltată de la opt subiecți normali; (——) absorbanța la 260 nm; (. . .) absorbanța la 280 nm. Unele picuri identificate sînt nominalizate.

În cazul analizei peptidelor sau proteinelor, acestea sînt mai întîi hidrolizate, și apoi, aminoacizii sînt separați, identificați și analizați. Pe baza acestor date nu se poate totuşi, prezice succesiunea reală a aminoacizilor în peptidă sau în proteină. În acest caz, trebuie să se utilizeze alte studii. În general, procedeul utilizat pentru separarea aminoacizilor poate fi utilizat și pentru separarea amestecurilor de peptide și proteine.

Pe rășinile schimbătoare de ioni pot fi separate multe amestecuri organice. Cîteva exemple sînt ilustrate în fig. 26.8 și 26.9. Se pot utiliza de asemenea coloane de schimbători de ioni sub presiune înaltă. În fig. 26.10 este prezentată o aplicație care combină schimbul ionic cu eluția la presiune înaltă, cromatograma separării unei probe de urină de la un pacient normal fiind comparată cu aceea a unui pacient bolnav de nefrită. În timpul analizei acestei probe de urină s-au găsit peste 100 de picuri diferite. Multe dintre acestea nu erau cunoscute a fi prezente, înainte de realizarea acestei separări. După aceea, majoritatea au fost identificate, existînd posibilitatea ca cromatograma să poată fi utilizată în scopul stabilirii diagnosticului.

26.4. ÎNTREBĂRI

1. Care este proprietatea schimbătorilor de ioni puternic acizi sau bazici, care trebuie luată în considerație pentru a fi insolubili în apă?

2. Care este cauza pentru care granulele de schimbător de ioni sînt introduse în coloană sub formă de suspensie și nu în stare uscată?

3. Propuneți un procedeu experimental care poate fi utilizat spre a analiza care dintre ionii H^+ sau Ag^+ este preferat de un schimbător de cationi puternic acid.

4. Care vor fi speciile prezente în efluent, dacă următoarele soluții sint trecute printr-un schimbător de ioni puternic acid în formă de K:
   a) o soluție de NaCl;
   b) o soluție de NaH_2PO_4;
   c) o soluție conținînd HCl și H_2SO_4.

5. Pot fi utilizați schimbătorii de ioni într-un procedeu în soluție (de baie) în chimia analitică? Dați exemple.

6. Printr-o coloană de schimbător de ioni puternic acid în formă protonată au fost trecuți 40 ml de KCl 0,1500 *F*.

Efluentul a fost colectat și diluat la volum într-un balon cotat de 250 ml. Scrieți reacția (sau reacțiile) care au loc și calculați concentrația speciei din balonul cotat.

7. Printr-o coloană de schimbător de ioni puternic bazic în formă de Cl au fost trecuți 30 ml de Na_3PO_4 0,2000 *F*. Efluentul a fost colectat și diluat la volum, într-un balon cotat de 200 ml. Scrieți reacția (sau reacțiile) care au loc și calculați concentrația speciei din balonul cotat.

8. Să se calculeze cîte miligrame de Na^+ și Mg^{2+} pot fi luate de 2,250 g de rășină, dacă schimbătorul de ioni puternic acid are o capacitate de schimb de 4,70 mmoli/g de rășină.

9. Ionii metalici alcalini pot fi separați pe o rășină cationică utilizînd ca agent de eluție HCl 0,1 *F*. Care este ordinea de eluție, dacă amestecul conține grupuri de la Li^+ la Cs^+.

10. Care sînt soluțiile de HCl care pot fi folosite ca agenți de eluție pentru separarea următoarelor amestecuri de către un schimbător de anioni în formă de Cl:
   a) Fe(III)-Co(II)   c) Mg(II)-Cd(II)-Zn(II)-Co(II)-Cu(II)
   b) Co(II)-Ni(II)   d) UO_2(II)-Th(IV)

11. Dacă o peptidă este hidrolizată și fiecare aminoacid este identificat și analizat, care este informația care nu poate fi utilizată pentru a prezice succesiunea aminoacizilor din peptidă?

12. Care este procedeul experimental pentru determinarea coeficientului de distribuție pentru Cu(II) pe un schimbător de anioni (în formă de Cl) la concentrații de HCl de 6,0; 1,0 și 0,1 *F*.

27.
EXTRACŢIA CU SOLVENŢI

27.1. INTRODUCERE

Extracţia cu solvenţi sau extracţia lichid-lichid este un proces de repartiţie în care solutul se distribuie singur între două faze nemiscibile. În general, procesul de bază este acelaşi ca şi în cromatografia de repartiţie, diferenţa constă în tehnica experimentală de realizare a operaţiei în laborator. Din punct de vedere istoric, mai întîi s-a realizat extracţia cu solvenţi şi cunoaşterea acestui tip de sistem a contribuit în mod cert la înţelegerea cromatografiei de repartiţie.

Extracţia cu solvenţi este o metodă standard de purificare pentru molecule organice şi poate fi utilizată pentru separări cantitative, atît pentru sisteme anorganice, cît şi organice. În acest capitol vor fi luate în consideraţie numai sistemele anorganice.

Cu toate că au apărut noi tehnici cromatografice, extracţia cu solvenţi are încă o mare popularitate fiind o metodă de separare foarte flexibilă. Pentru aceasta, principalele motive sînt: extracţia cu solvenţi se realizează uşor, are o metodologie simplă, este reproductibilă, rapidă şi flexibilă. De exemplu, aparatura necesară poate consta numai dintr-o pîlnie de separare. În plus, metoda se poate aplica atît pentru nivele macro, cît şi pentru nivele extrem de mici, sub formă de urme şi, adeseori, furnizează separări curate şi complete.

27.2. LEGEA DE DISTRIBUŢIE

Legea de distribuţie afirmă că un solut se va distribui singur între două faze nemiscibile astfel încît, la echilibru, raportul dintre concentraţiile solutului în cele două faze, la o temperatură dată, va fi o constantă, cu condiţia ca solutul să aibă aceeaşi masă moleculară în fiecare fază.

În fig. 27.1, este ilustrat echilibrul de interfaţă şi prin cele două faze. Relaţia de distribuţie pentru un solut S care se distribuie între solvenţii 1 şi 2 va fi:

$$K = \frac{[S_2]}{[S_1]} \qquad (27.1)$$

în care K este coeficientul de repartiţie (coeficientul de distribuţie) pentru o temperatură dată, independent de concentraţie şi exprimat sub forma concentraţiilor de echilibru în cele două faze. Trebuie remarcată similitudinea între relaţia (27.1) şi coeficientul de repartiţie cromatografică (vezi cap. 22).

Legea de distribuţie este foarte utilă descriind observaţiile experimentale reale. Totuşi ea nu este exactă, deoarece nu ia în consideraţie nici o etapă de

echilibru, care poate apare într-una din cele două faze. Din acest motiv, legea de distribuţie este redefinită sub forma unui raport de distribuţie, D, în care, în cele două faze, concentraţiile sînt exprimate sub forma de concentraţii totale şi nu în concentraţii de echilibru:

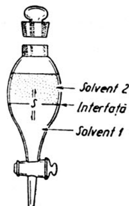


Fig. 27-1. Distribuţia solutului S la interfaţa dintre două faze de solvent.

$$D = \frac{\text{concentraţia totală în solventul 2}}{\text{concentraţia totală în solventul 1}} \qquad (27.2)$$

Aceasta înseamnă că toate speciile, inclusiv cea analizată sînt cuprinse în solventul 2 şi solventul 1 (concentraţiile sînt exprimate formal). Coeficientul de extracţie procentual, $\% E$ poate fi corelat cu D prin intermediul relaţiei:

$$\% E = \frac{100D}{D+(v_1/v_2)} \qquad (27.3a)$$

în care v_1 şi v_2 sînt volumele de solvent 1 şi 2. Dacă aceste volume sînt egale, relaţia (27.3a) se simplifică:

$$\% E = \frac{100D}{D+1} \qquad (27.3b)$$

Extracţia exprimată în procente este un termen util pentru reprezentarea datelor experimentale. De exemplu, în mod uzual, $\% E$ este reprezentat grafic în funcţie de parametrii experimentali (pH, concentraţia extractantului etc.). Reprezentarea datelor, în acest mod, facilitează alegerea unor condiţii optime pentru separare.

În cazul extracţiilor cantitative, în mod obişnuit, unul dintre solvenţi este apa, iar celălalt este un solvent organic. Aşadar, în relaţiile generale (27.1)—(27.3), solventul 1 este apa (aq), iar solventul 2 este faza organică (o). În acest caz, relaţiile devin:

$$K = \frac{[S_0]}{[S_{aq}]}; \; D = \frac{\text{concentraţia totală o}}{\text{concentraţia totală } aq}; \; \% E = \frac{100D}{D+(v_{aq}/v_o)}$$

în care, punctul de interes îl reprezintă extracţia solutului în interiorul stratului organic.

Din relaţia (27.3) se poate observa că, pe măsură ce $\% E$ se apropie de 100%, D tinde spre infinit. Mai mult, dacă $\% E$ este în domeniul cuprins între 99—100%, D trebuie să fie cuprins în domeniul de la 99 la infinit. În consecinţă, pe măsură ce D se apropie de 100, folosind o singură extracţie de volume egale, extracţia poate fi considerată drept cantitativă.

Analiza cantitativă prin extracţie nu este limitată doar la sistemele în care $D \to 100$ sau mai mari. O tehnică convenabilă este de a realiza extracţii individuale succesive sau extracţii continue (în principiu, extracţia continuă este similară cu cromatografia de repartiţie pe coloană). În cadrul acestui capitol vor fi luate în consideraţie, din punct de vedere matematic, numai procedeele de extracţie în soluţie.

Să presupunem că volumul v_{aq} ml, dintr-o soluţie apoasă conţinînd x g de solut este extras cu volumul v_0 ml, dintr-un solvent organic nemiscibil. După ce în prima extracţie se stabileşte echilibrul, x^1_{aq} g este în faza apoasă, iar x_o, g, este în faza organică, sau:

$$\text{Concentraţia în faza apoasă} = \frac{x^1_{aq}}{v_{aq}}$$

Concentrația în faza organică $= \frac{(x-x^1_{aq})}{v_o} = \frac{x_o}{v_o}$

Așadar

$$D = \frac{c_o}{c_{aq}} = \frac{x-x^1_{aq}}{v_o} \bigg/ \frac{x^1_{aq}}{v_{aq}}$$

și

$$x^1_{aq} = x\left(\frac{v_{aq}}{Dv_o+v_{aq}}\right)$$

Dacă se realizează o a doua extracție a stratului apos, cu un volum de solvent v_o, x^2_{aq} va fi tocmai masa solutului rămas în stratul apos. Așadar, după a doua extracție

$$x^2_{aq} = x^1_{aq}\left(\frac{v_{aq}}{Dv_o+v_{aq}}\right)$$

Înlocuind pe x^1_{aq}, se obține

$$x^2_{aq} = x\left(\frac{v_{aq}}{Dv_o+v_{aq}}\right)^2$$

Dacă, pentru cele două faze nemiscibile, se utilizează același volum în n extracții succesive, masa solutului după n extracții, x_n, rămasă în stratul apos este dată de relația

$$x_n = x\left(\frac{v_{aq}}{Dv_o+v_{aq}}\right)^n \qquad (27.4)$$

Așadar, o extracție favorabilă se obține menținînd pe v_o la o valoare scăzută și executînd extracții repetate. Cu alte cuvinte, mai multe extracții realizate cu volume mici de fază extractivă, conduc la o extracție mai completă decît în cazul unei singure extracții, realizată cu un volum mare de fază extractivă.

27.3. TIPURI DE SISTEME DE EXTRACȚIE ANORGANICĂ

Pentru ușurință, sistemele de extracție pot fi clasificate pe baza speciilor care se extrag. Acestea sînt sistemele de chelați și sistemele de ioni asociați. Clasificarea este făcută pentru sistemele în care specia extractibilă este distribuită între un solvent organic și o fază apoasă.

Sisteme de chelați. Speciile extractibile din acest grup sînt chelați formați între liganzi și ioni metalici, care au o sarcină neutră. Adeseori, aceștia sînt foarte solubili în solvenți organici, cum sînt hidrocarburile sau hidrocarburile clorurate. În mod obișnuit, nu atît solubilitatea în solventul organic este un factor limitativ, cît, mai ales, solubilitatea speciei metal-chelat în apă. Datorită acestei solubilități scăzute, adeseori, extracția este limitată numai la concentrații mici ale ionului metalic.

Selectivitatea extracției variază foarte mult și, adeseori, este asemănătoare cu selectivitatea agentului de chelatizare. De exemplu, dimetilglioxima are o selectivitate înaltă pentru precipitarea Ni(II). În mod similar, complexul Ni-DMG este extras în mod selectiv, cu cloroform, dintr-o soluție de citrat slab bazică. Aproape toți ceilalți cationi nu sînt extrași.

În contrast cu acestea, 8-hidroxichinolina și dietiltiocarbamatul de sodiu precipită peste 25 de metale diferite. Acești precipitați pot fi extrași în $CHCl_3$.

Pentru această extracție, un oarecare grad de selectivitate poate fi obținut prin controlul pH-ului și introducerea agenților de mascare. În tabelul 27.1 sînt enumerate metalele extrase complet, cu ajutorul acestor doi chelați, iar în tabelul 27.2 sînt prezentați alți cîțiva chelați folosiți, în mod uzual, în extracție.

Sistemul de ioni asociați. Principala caracteristică a acestui grup este aceea că, speciile extractibile sînt formate prin asociații de ioni. În acest cadru, pot fi nominalizate trei tipuri generale. În primul rînd, ionul metalic poate fi asociat cu un contraion de dimensiune mare sau poate face parte dintr-un

Tabelul 27.1. **Metale extrase cu 8-hidroxichinolină și dietilditiocarbamat**[a]

8–Hidroxichinolina

1	H																	He
2	L	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	**Mg**											**Al**	Si	P	S	Cl	A
4	K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	Cr	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	**Sr**	Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	Tc	**Ru**	Rh	**Pd**	Ag	**Cd**	**In**	**Sn**	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	**Hf**	Ta	**W**	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	**Tl**	**Pb**	**Bi**	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac**															
			Ce*	Pr	**Nd**	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	**Er**	Tm	Yb	Lu		
			Th**	**Pa**	**U**	Np	**Pu**	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No	Lw		

Dietilditiocarbamat

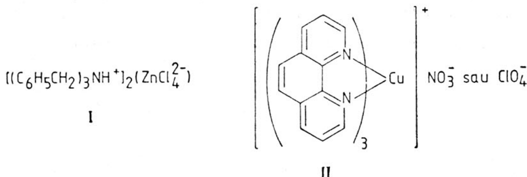
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Al
4	K	Ca	Sc	Ti	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	Ge	**As**	**Se**	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	**Nb**	**Mo**	Tc	Ru	Rh	Pd	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	I	Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	**W**	**Re**	**Os**	Ir	Pt	Au	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac**															
			Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th**	Pa	**U**	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mv	No	Lw		

[a] Aria hașurată — extragere completă.

Tabelul 27.2. **Exemple de chelați folosiți în extracție**

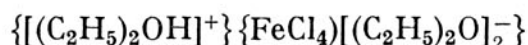
Acetilacetonă	Toluen-3, 4-ditiol
8-Hidroxichinolină	Dietiltiocarbamat de sodiu
Dimetilglioximă	Xantat de potasiu
Sare de amoniu *N*-nitrozofenilhidroxilamină (cupferon)	Chinalizarină
Difeniltiocarbazona	Salicilaldoximă
	1-Nitrozo-2-naftol

ıhelat conținînd grupări organice voluminoase asociate cu un contraion. Ca exemple, pentru aceste două cazuri sînt compusul **I**, care poate fi extras în xilen și respectiv, compusul **II**, care poate fi extras în cloroform



Compusul **I** poate fi utilizat pentru extracția ionului de zinc, în timp ce compusul **II** poate fi utilizat pentru extracția ionului de nitrat sau perclorat.

Al doilea tip de sisteme de ioni asociați, îl reprezintă compușii de coordinație formați între ionii metalici și unii anioni, cum sînt ionii de halogenuri, tiocianați sau nitrați în care, solventul extractiv joacă un rol vital în sfera de coordinație a metalului extras. În mod obișnuit, solventul organic utilizat este un solvent conținînd oxigen (eter, cetonă, alcool sau ester) și care este nemiscibil cu apa. Întrucît solventul face parte din specia extrasă, el este adeseori, cunoscut sub numele de sistem de extracție cu oxoniu. Un exemplu tipic îl reprezintă extracția Fe(III) dintr-o soluție de HCl, în dietileter. Speciile extrase au următoarele formule:



$$\{[(C_2H_5)_2OH]^+\}\{FeCl_4)[(C_2H_5)_2O]_2^-\}$$

Al treilea tip de sisteme de ioni asociați include speciile extractibile care sînt săruri formate între ionul care prezintă interes și un contraion cu masă moleculară mare. Ei se dizolvă în solvenții organici, datorită formării de agregate coloidale sau micele. Un exemplu tipic îl reprezintă sarea cu ion metalic a unui acid gras, care poate fi extrasă în $CHCl_3$.

În tabelul 27.3 sînt date și alte exemple aparținînd acestor trei tipuri generale.

Tabelul 27.3. **Exemple de liganzi utilizați în extracția ionilor asociați**

Fluorură	Acizi carboxilici
Clorură	Amine cu masa moleculară ridicată
Bromură	Săruri de tetrafenilarsoniu
Iodură	Săruri de tetrafenilfosfoniu
Nitrat	Poliamide heterociclice
Tiocianat	
Acizi organofosforoși, esteri și oxizi	

27.4. PROCEDEE DE EXTRACȚIE ȘI VARIABILE

Cel mai simplu tip de extracție, folosit pentru analize cantitative, este extracția în soluție (extracția simplă). De asemenea, se utilizează și procedee de extracție continuă; totuși ele nu vor fi discutate în această carte.

Separarea, printr-o extracție în soluție, se realizează astfel: un volum dat dintr-o soluție conținînd ionul care prezintă interes este adusă în contact cu un volum dat, de solvent organic într-o pîlnie separatoare în formă de pară. Mărimea extracției va fi determinată de ajustarea condițiilor experimentale în stratul apos. După ce se ajunge la echilibru, care în mod obișnuit este grăbit printr-o agitare viguroasă, cele două straturi sînt separate imediat prin scurgerea unui strat.

Forma tip a pîlniilor separatoare este forma de pară, dar pot exista și multe variații. De exemplu există, pîlnii pentru micro și macroseparări. Unele sînt concepute astfel încît să se scurgă stratul de deasupra și nu cel de jos. Acest tip de pîlnie este utilizat pentru sistemele în care stratul organic are o densitate mai mică decît stratul apos și, astfel, stă deasupra. Alegerea unei anumite forme de pîlnie depinde de aplicația analitică și de preferința personală. Totuși, cele mai folosite rămîn pîlniile separatoare în formă de pară.

Variabilele extracției. Întrucît extracția implică, mai întîi, conversia speciei într-un chelat sau într-un sistem de ioni asociați, variabilele experimentale din stratul apos, care realizează aceasta au o importanță vitală. Aceste variabile au fost luate în discuție, pe scurt, în capitolul 15. În cazul aplicațiilor analitice ale extracției cu solvent, cele mai importante sînt controlul *p*H-ului și concentrația ligandului. O importanță egală o are și alegerea solventului extractant. Pentru analize cantitative, solutul trebuie să posede o valoare de distribuție mare într-un solvent specific, în timp ce valorile de distribuție pentru ceilalți componenți din amestec trebuie să fie foarte scăzute. Așadar trebuie să fie luate în considerație proprietățile sistemelor de ioni asociați sau de chelați care sînt extrași (vezi cap. 15).

De asemenea, trebuie luate în considerare și alte proprietăți ale solventului. Acestea sînt:

1. Recuperarea ușoară a solutului din solventul organic. (Uzual, aceasta se realizează prin fierbere sau stripare. Striparea reprezintă o extracție inversă a speciei extrase din stratul organic, într-un nou strat apos).
2. Gradul de miscibilitate al celor două faze.
3. Densitățile specifice ale celor două faze.
4. Tendința de formare a emulsiilor.
5. Toxicitatea și inflamabilitatea.
6. Posibilitatea de utilizare a unui sistem de amestecuri de solvenți organici.

Rezumat

Acest capitol nu are ca scop descrierea multitudinii de extracții cantitative care pot fi realizate prin această metodă. În tabelele (27.1)—(27.3) au fost prezentate cîteva exemple specifice.

În cadrul procedeului de extracție, speciile analizate sînt extrase, din componenții rămași în soluție apoasă, într-o fază organică. Poate exista și situația inversă, adică interferențele să fie extrase într-o fază organică, iar speciile analizate să rămînă în stratul apos. Așadar, problema constă în alegerea condițiilor experimentale în care se poate realiza o separare favorabilă.

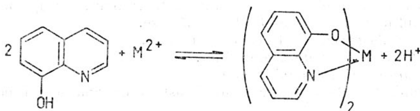
Astfel, raportul dintre coeficienții individuali de separație (v. cap. 22) trebuie să fie foarte mare sau speciile analizate trebuie să aibă o valoare ridicată pentru *D*, în timp ce, speciile care interferează trebuie să aibă valori foarte mici pentru *D*.

Valoarea practică generală a metodei de extracție, la fel ca și în cazul altor metode de separare, constă în faptul că, odată ce interferențele sînt îndepărtate, metoda aleasă pentru completarea analizei trebuie să se bazeze în special, pe nivelul concentrației speciei prezente și nu pe tipul interferențelor prezente. De exemplu, tehnica de extracție combinată cu titrarea EDTA reprezintă o metodă generală pentru analiza ionilor metalici, selectivă, rapidă, puternică și exactă.

În afară de selectivitatea furnizată prin izolarea unui ion metalic, sub formă de chelat sau de specii de ioni asociați, într-un strat organic, prezența solventului organic poate mări sensibilitatea determinării ionului metalic. De exemplu, mulți dintre liganzii utilizați pentru extracție sînt folosiți de asemenea și ca reactivi spectrofotometrici pentru ionii metalici. Posibilitatea ca în stratul organic ionii metalici să se afle sub formă de chelați sau de specii de ioni asociați, conduce, adeseori, la o absorbtivitate molară ridicată și, în consecință, la o creștere a sensibilității. În cadrul metodelor de emisie, stratul organic conținînd specia metal-ligand poate fi introdus direct în sursă. Adeseori, în comparație cu apa, prezența solventului organic conduce la o creștere a sensibilității de 10—100 de ori.

27.5. ÎNTREBĂRI

1. Care sînt diferențele și asemănările între cromatografia de repartiție și extracția cu solvenți?
2. De ce chelații metalici sînt extrași mai ușor decît sărurile anorganice, de către solvenții organici?
3. Explicați de ce, într-o extracție cu solvenți, este de preferat să avem speciile extrase în faza mai densă.
4. Arătați care sînt cauzele, experimentale și chimice, care influențează aspectele cantitative într-o extracție.
5. Mulți ioni metalici sînt extrași în solvenți organici sub formă de complex 8-hidroxichinolină. Dacă reacția generală este:



Explicați de ce extracția este dependentă de *p*H.

6. Numiți o procedură care poate fi utilizată pentru realizarea unei extracții continue.
7. Un procedeu utilizat frecvent constă în extragerea unui ion metalic, prezent în cantități extrem de mici, sub forma de urme, dintr-un amestec complex într-o fază organică și introducerea fazei organice direct în flacăra unui flamfotometru. Adeseori, sensibilitatea este mai mare dacă ionul metalic se află într-un solvent organic, decît dacă s-ar afla în apă. Care este explicația acestui fapt?
8. Calculați coeficientul de distribuție al iodului între CCl_4 și apă, dacă 98,5 % din iodul din 50 ml de apă este extras în 50 ml de CCl_4.
9. Pentru extracția sa din apă într-o metilizobutil cetonă, un complex metalic are un coeficient de distribuție de 3,94. Dacă solventul apos și cetona sînt utilizați în cantități de 50 ml, să se calculeze numărul de extracții necesare pentru a scoate 99,9 % din metalul aflat în soluția apoasă.

28. INTRODUCERE ÎN ELECTROCHIMIE

28.1. INTRODUCERE

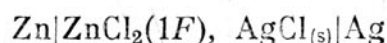
Metodele electroanalitice pot fi grupate în două categorii principale. Acestea sînt: metodele voltampermetrice la curent egal cu zero (potențiometria) și metodele voltampermetrice la curent finit (voltampermetria). În cadrul potențiometriei, care a fost discutată în detaliu în cap. 10, 11 și 13, potențialul este măsurat, în timp ce nu se lasă să treacă o cantitate semnificativă de curent. În cazul voltampermetriei, care va fi discutată pe scurt în acest capitol, este permisă trecerea curentului, avînd loc o electroliză într-o celulă electrochimică. Electroliza poate fi descrisă ca un procedeu prin care componenții unei soluții sînt convertiți dintr-o stare de oxidare în alta la suprafața electrod-soluție, cu ajutorul unui curent electric.

Într-un sistem de electroliză, electrodul, care primește electroni de la o forță electromotoare exterioară și transmite acești electroni reactantului din soluție, poartă numele de catod; pe suprafața sa are loc fenomenul de reducere. Celălalt electrod primește electroni din soluție și reprezintă locul în care are loc oxidarea; el poartă numele de anod.

28.2. CELULA ELECTROLITICĂ

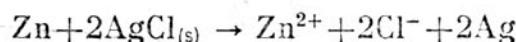
Potențiometria și aplicațiile celulelor galvanice au fost descrise în cap. 10 și 11. Așa cum s-a arătat în aceste capitole, această celulă este capabilă să elibereze, în mod spontan, energie sub forma unui potențial. În comparație cu aceasta, o celulă de electroliză este aceea în care trebuie să se aplice un potențial exterior, pentru a furniza energia necesară realizării unei reacții electrochimice.

De exemplu, pentru o celulă zinc-argint



$$Zn|ZnCl_2(1F),\ AgCl_{(s)}|Ag$$

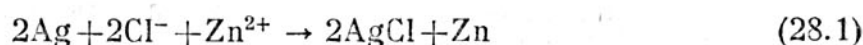
reacția spontană din celulă va fi



$$Zn+2AgCl_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}+2Cl^-+2Ag$$

și se va produce o tensiune de 0,985 V.

Dacă, totuși, se aplică un potențial care este mai mare decît tensiunea spontană și opus acesteia, atunci reacția va fi forțată să aibă loc în sens invers:



$$2Ag+2Cl^-+Zn^{2+} \rightarrow 2AgCl+Zn \qquad (28.1)$$

În acest caz, electrodul de zinc devine catod, iar reacția corespunde „sarcinii" celulei galvanice.

Măsurătorile descrise în cap. 10, 11 și 13 au fost făcute astfel, încît, fluxul curentului între electrozi a fost infinitezimal. În acest mod, concentrația speciilor electroactive din soluție nu a fost alterată. Spre deosebire de aceasta, metodele discutate în acest capitol întrebuințează un flux de curent semnificativ, care altereazā concentrația probei (are loc electroliza speciilor electroactive).

Polarizarea de concentrație. Cînd se aplică un potențial asupra unei celule, soluția neagitată ar trebui să acționeze ca un conductor metalic și să urmărească legea lui Ohm.

$$E = iR \qquad (28.2)$$

în care E este potențialul, în volți, i este intensitatea curentului, în amperi și R este rezistența în ohmi. Relația potențial-intensitate de curent ar trebui să fie o funcție liniară; din păcate, aceasta nu se întîmplă în cazul unei celule electrochimice.

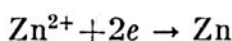
Pentru celula: $Zn|ZnCl_2(1\ M)|Zn$

dacă se mărește potențialul dintre cei doi electrozi de zinc, gradientul concentrației la cei doi electrozi se schimbă, așa cum se arată în fig. 28.1. Anodul de zinc este oxidat:



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

în timp ce, ionul de zinc este redus la catod:



$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$$

Efectul total este că, la cei doi electrozi, concentrația ionului de zinc este mult diferită. Pe măsură ce se mărește potențialul dintre electrozi, con-

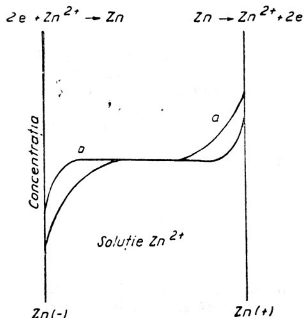


Fig. 28-1. Gradientul concentrației de zinc (II) la anodul de zinc și la catod: *a* — gradientul în cazul soluției neagitate; *b* — gradientul în cazul soluției agitate.

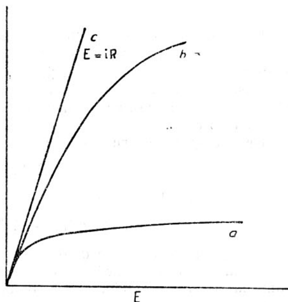


Fig. 28-2. Deviația soluției de la legea lui Ohm: *a* — deviația în cazul soluției neagitate; *b* — deviația în cazul soluției agitate; *c* — conductor metalic ideal.

centrația ionului de zinc diferă tot mai mult între cei doi electrozi, iar potențialul, la fiecare electrod, se schimbă corespunzător ecuației lui Nernst:

$$E_{Zn^{2+}, Zn} = E^{\circ}_{Zn^{2+}, Zn} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]} \quad (28.3)$$

Ca rezultat se obține o forță electromotoare inversă și o curbă intensitate-tensiune similară cu aceea din fig. 28.2.

Acest efect este denumit polarizarea de concentrație.

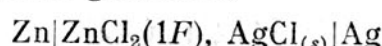
În ultimă instanță, curba se nivelează, deoarece difuzia spre și de la fiecare electrod se stabilizează, astfel încît se poate observa o intensitate limită. La acest punct, sistemul este definit ca un *sistem cu difuzie controlată.*

Pe de altă parte, dacă soluția este agitată, gradientul concentrației este mai scăzut decît cel observat într-o soluție neagitată. Aceasta rezultă într-o forță electromotoare mai mică astfel, încît, pentru un potențial dat, intensitatea curentului va fi mai mare în soluția agitată (curba *b* din fig. 28.2) în comparație cu cea neagitată.

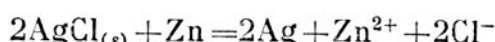
În ambele circumstanțe, atunci cînd soluția se află într-o stare de difuzie controlată sau cînd este agitată, survine o deviație de la comportarea conductorului metalic ideal (fig. 28.2 *c*). De aceea, pentru a menține o intensitate a curentului comparabilă cu aceea a unui conductor metalic, trebuie să se aplice o tensiune suplimentară.

Sisteme de electrozi la echilibru și în afară de echilibru

Se ia în considerație celula galvanică:


$$Zn|ZnCl_2(1F),\ AgCl_{(s)}|Ag$$

în care reacția este:


$$2AgCl_{(s)} + Zn = 2Ag + Zn^{2+} + 2Cl^-$$

În condiții staționare, potențialul de echilibru, E_{ec}, produs de această celulă va fi de 0,985 V. Intensitatea totală a curentului din celulă este dată de relația:

$$i = i_c + i_a$$

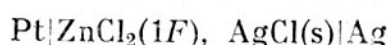
în care i_c este intensitatea curentului pozitiv (+) datorat reacției de reducere, iar i_a este intensitatea curentului negativ (—) datorată reacției de oxidare. Dacă se aplică potențialul de echilibru $i_c = i_a$ și fluxul curentului este infinitezimal.

Acest lucru este ilustrat în fig. 28.3 în care sînt arătate ambele reacții, catodică și anodică.

Cînd se aplică o tensiune diferită de potențialul de echilibru, are loc electroliza și compoziția la interfața electrod-soluție se apropie de o nouă condiție de echilibru.

Reacția se poate desfășura fie în direcția catodului, fie în direcția anodului.

Dacă se ia în considerație celula


$$Pt|ZnCl_2(1F),\ AgCl(s)|Ag$$

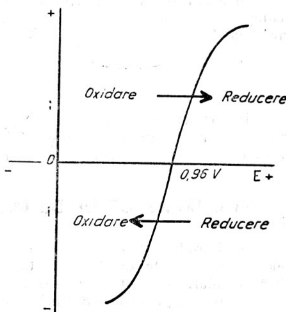


Fig. 28-3. Modificarea intensității curentului atunci cînd se aplică un potențial celulei galvanice.

aceasta nu va provoca un potențial spontan (galvanic), deoarece electrodul de platină nu este în echilibru cu sistemul. Datorită acestei situații, se poate observa un curent catodic numai atunci cînd se aplică un potențial exterior Pe măsură ce se mărește tensiunea, se poate observa o creștere foarte mică a intensității curentului (curent rezidual) (vezi fig. 28.3), pînă cînd se obține o valoare de aproximativ 0,985 V. La această tensiune, zincul este redus și depozitat pe electrodul de platină (electrodul de lucru). Acest proces este însoțit de o creștere a intensității curentului. Dacă soluția nu este agitată (difuzie controlată), curentul va atinge o valoare limită și o creștere ulterioară a potențialului nu va mai conduce la o creștere a intensității curentului. Curentul realizat la atingerea acestui punct poartă denumirea de curent de difuzie și punctul cînd apare curentul inițial este potențialul de descompunere.

Pentru a obține caracteristicile electrodului de lucru este necesar să se măsoare potențialul față de o referință internă. În cap. 10 s-a prezentat o discuție asupra electrozilor de referință.

Potențialul total, E_t, al celulei electrochimice, este diferența dintre potențialul anodic, E_a, și potențialul catodic, E_c, plus potențialul datorat rezistenței soluției (căderea de tensiune iR). Plasînd, în soluție, un electrod de referință standard, potențialul de la catod poate fi măsurat independent de anod, întrucît electrodul de referință menține o tensiune constantă. În acest fel, măsurarea potențialului electrodului de lucru se va realiza în raport de un standard (electrod de referință).

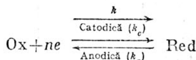
28.3. TRANSFERUL DE ELECTRONI

Reacția de electrod totală are loc cu o viteză guvernată de:

1) viteza cu care electrozii sînt transferați între electrod și specia electroactivă;

2) viteza cu care se mișcă materialul electroactiv (transport de masă) spre suprafața electrodului.

În cazul transferului de electroni, constanta de viteză totală, k, este compusă dintr-o constantă de viteză catodică, k_c, și o constantă de viteză anodică, k_a:



Pentru viteze de transfer ale electronilor foarte rapide, k este mare și în acest caz, se spune că procesul de electrod este reversibil. Dacă valoarea lui k este mică, se spune că procedeul este ireversibil.

28.4. TRANSPORTUL DE MASĂ

În timpul electrolizei, scăderea concentrațiilor reactantului la suprafața electrodului afectează atît potențialul de electrod, cît și curentul de electroliză. Așadar, în electroliză, viteza transportului de masă, care este viteza cu care reactanții se mișcă din interiorul soluției spre suprafața electrodului, este un factor foarte important.

Transferul de masă se realizează prin trei procedee de bază: migrația, difuzia și convecția.

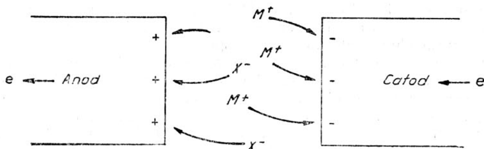


Fig. 28-4. Migrarea ionilor în soluție.

Migrația. Migrația este un proces de mișcare ionică datorat gradienților electrici, prin care ionii sînt atrași de către electrodul avînd sarcina opusă. Acest lucru este ilustrat în fig. 28.4.

În voltampermetrie, de obicei, migrația este nedorită. Ea este eliminată prin adăugarea unui electrolit suport, care este (1) inert din punct de vedere electrochimic și (2) se află la o concentrație mult mai înaltă decît specia electroactivă (de 100 de ori mai mare).

Difuzia. Difuzia este definită drept mișcarea speciei electroactive, datorată unui gradient de concentrație. Într-o soluție neagitată fiecare specie electroactivă are o viteză de difuzie caracteristică, din stratul de difuzie pe electrodul staționar. Ea depinde de proprietățile speciei și ale solventului și este aproape independentă de electroliții înconjurători. Intensitatea limită a curentului, în timpul electrolizei, este dată de relația:

$$i_{\text{lim}} = \frac{nFDCA}{d}$$

în care: n este numărul de electroni; F — numărul lui Faraday; D — coeficientul de difuzie; C — concentrația, A — aria electrodului și d este grosimea stratului de difuzie la suprafața electrodului.

Atunci cînd se aplică alte mijloace pentru transferul de masă, ca de exemplu, o agitare reproductibilă, stratul de difuzie atinge o valoare limită. Comparativ cu mișcarea datorată agitării mecanice, difuzia este relativ lentă.

Convecția. Convecția este definită drept mișcarea cauzată de agitarea mecanică sau termică. Agitarea mecanică face să crească viteza transportului de masă și reduce grosimea stratului de difuzie, ceea ce conduce la o creștere a curentului limită. În consecință, pentru a obține un curent constant, viteza de agitare trebuie să fie controlată. Controlul poate fi realizat la agitare nulă (soluție neagitată) sau la o viteză oarecare finită. Dacă se utilizează soluție neagitată pentru o perioadă mai lungă de timp, este necesar ca temperatura să fie controlată, deoarece poate apare o convecție termică.

28.5. LEGILE LUI FARADAY

Cantitatea de materie convertită în timpul electrolizei este legată de cantitatea de electricitate care trece prin soluție. Relația a fost formulată de M i c h a e l F a r a d a y în 1834, după un studiu aprofundat asupra celulelor electrolitice, sub forma celor două legi ale electrolizei:

1. Cantitatea de substanță, care suferă o transformare chimică datorită aplicării unui curent electric, este direct proporțională cu cantitatea de electricitate care trece prin soluție[a].

2. Cantitatea de substanță intrată în reacție sau depusă la trecerea prin electrolit a unei cantități de energie electrică echivalentă este proporțională cu echivalentul chimic al substanței respective[b].

Cantitatea de electricitate trecută printr-o celulă este măsurată prin produsul dintre intensitatea curentului care trece prin celulă și timp ($Q = it$). Dacă, la electrod, este oxidat sau redus un echivalent gram dintr-o anumită substanță, atunci, prin soluție, trebuie să fi trecut o cantitate de electricitate egală cu numărul lui Faraday (F). Numărul lui Faraday este definit ca 96 500 coulombi/ml (un coulomb fiind cantitatea de electricitate transportată în timp de o secundă, de un curent electric continuu, constant, cu intensitatea de un amper).

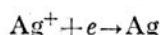
Dacă se combină cele două legi ale lui Faraday, se poate formula o relație cantitativă între cantitatea de substanță oxidată sau redusă și cantitatea de electricitate trecută prin soluție.

$$M = \frac{i \times t \times \text{masa echivalentă}}{F}$$

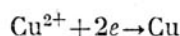
în care: M este masa substanței oxidate sau reduse; i este intensitatea curentului, în amperi; t este timpul, în secunde și F este numărul lui Faraday (96 500 coulombi). Masa echivalentă (echivalentul chimic) a unei substanțe este masa formulară sau atomică împărțită la numărul de electroni, cedați sau cîștigați per moleculă sau atom, pe durata procesului electrochimic. Această relație este valabilă numai dacă procesul electrochimic are un randament de curent în proporție de 100% pentru reducerea soluțiilor de cupru sau de argint; în care randamentul curentului unui proces electrochimic este raportul dintre curentul consumat pentru o anumită reacție și curentul total care trece prin celulă. Dacă în celulă are loc o singură reacție electrochimică, procesul are un randament de curent de 100%.

Să luăm în considerare două celule electrolitice legate în serie, una conținînd o soluție de argint (I), iar cealaltă o soluție de cupru (II). Pentru fiecare Faraday de electricitate care trece prin celule, se depune un echivalent gram de argint (sau 107,87 g) și 0,5 echivalenți gram de cupru (sau 31,77 g).

Exemplul 28.1. Să se calculeze masa argintului și cuprului depus atunci cînd, prin cele două celule menționate, conectate în serie, se trece o cantitate de energie electrică de 0,1 Faraday, presupunînd că pentru fiecare soluție, randamentul curentului este de 100%.



$$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$$



$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

Nota traducătorului:

a. Prima lege a lui Faraday poate fi scrisă sub forma: $M = KQ$; în care: M este masa substanței depusă pe un electrod, Q este cantitatea de electricitate trecută prin electrodul respectiv, iar K este echivalentul electrochimic, fiind numeric egal cu masa de substanță depusă la trecerea prin electrolit a unei cantități de electricitate egală cu unitatea (1 C).

b. A doua lege a lui Faraday stabilește că echivalenții electrochimici K ai elementelor sînt proporționali cu echivalenții chimici ai acestora, $\frac{A}{n}$ (unde A este numărul de masă și n — valența elementului) și poate fi scrisă sub forma $K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n}$, unde F este o constantă fizică universală — numărul lui Faraday.

c. Relația poate fi scrisă direct sub forma

$$M = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot i \cdot t$$

Pentru argint, echivalentul chimic este 107,9/1. Deci:

$$i \times t = 9\,650 \text{ coulombi} = 0{,}1 \text{ Faraday}$$

$$M = \frac{9\,650 \times 107{,}9/1}{96\,500}$$

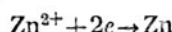
$$M = 10{,}79 \text{ g de argint}$$

Pentru cupru, echivalentul chimic este 63,54/2. Deci:

$$M = \frac{9\,650 \times 63{,}54/2}{96\,500}$$

$$M = 3{,}177 \text{ g}$$

Exemplul 28.2. O soluție de zinc este electrolizată timp de 30 secunde utilizînd un curent cu o intensitate de 1,0 mA. Să se calculeze masa zincului depus pe electrod, pentru următoarea reacție electrochimică (se presupune că randamentul curentului este de 100 %).



$$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$$

masa echivalentă a zincului = 65,38/2
numărul de coulombi trecuți prin soluție = $i \times t = 1{,}0 \times 10^{-3}$ A $\times$ 30 secunde

$$M = \frac{1 \times 10^{-3} \times 30 \times 65{,}38/2}{96\,500}$$

$$M = 1{,}02 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Electrogravimetria. Electrogravimetria este o metodă analitică care constă în electrodepunerea cantitativă a unui metal pe un electrod, de obicei de platină, și măsurarea masei de substanță depusă.

Cantitatea de metal depusă este măsurată prin diferența dintre masa electrodului, înainte și după electrodepunere.

În cazul procedeului de electrodepunere, se forțează trecerea unui curent între un catod de platină sub formă de rețea (plasă) și un anod din sîrmă de platină, utilizînd circuitul prezentat în fig. 28.5.

După depunerea completă a metalului, catodul este scos, uscat și cîntărit. Electroliza mai are încă două obiective:

1) depunerea electrolitică realizată în scopul separării speciei depozitate de restul soluției (electroseparare);

2) depunere electrolitică în scopuri preparative (placare electrolitică).

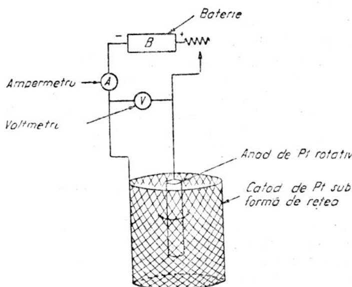


Fig. 28-5. Configurația electrozilor de platină folosiți pentru electrodepunere.

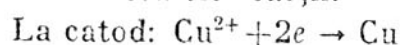
Electrodepunerea cu curent constant. În cadrul acestui procedeu, dacă se urmăreşte o depunere pe catod, celulei de electroliză i se aplică un curent catodic constant, specia care se reduce cel mai uşor fiind depusă pe catod. Dacă este prezentă numai o singură specie electroactivă, ea este complet depozitată. Totuşi, atunci cînd sînt prezente mai multe specii electroactive, nu este posibilă, întotdeauna, o depunere selectivă, deoarece potenţialul la electrod se schimbă. Pentru electrodepunerea cu curent constant se utilizează aranjamentul prezentat în fig. 28.5. Procedeul de acoperire este rapid, deoarece se poate aplica un curent catodic mare.

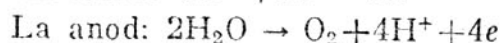
Electrodepunerea cu potenţial controlat. Dacă se urmăreşte o reacţie catodică, în cadrul acestui procedeu, la catod, nu se permite modificarea potenţialului la un alt potenţial la care este electroactivă o a doua specie. În acest caz, celulei electrolitice i se aplică un potenţial destul de mare pentru a realiza electroliza primei specii, dar nu atît de mare încît să provoace depunerea următoarei specii electroactive. Pentru a putea fi utilizat în cazul electrodepunerii cu potenţial controlat, aranjamentul din fig. 28.5 trebuie să fie modificat. Modificarea include introducerea unui electrod de referinţă pentru a măsura potenţialul la catod şi a unei scheme electrice capabilă să prevină modificarea potenţialului, de la o valoare prestabilită, la acest electrod.

Pentru a realiza o depunere selectivă a unei specii electroactive în prezenţa alteia este necesară o diferenţă de potenţial de circa 0,2 V. Prin schimbarea potenţialului este posibilă realizarea unei depuneri secvenţiale.

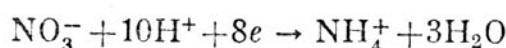
Cu toate că electrodepunerea cu potenţial controlat este mai selectivă decît electrodepunerea cu curent constant, ultimul procedeu este utilizat mai des, deoarece este mai rapid. În cadrul metodelor cu curent constant, aşa după cum arată şi numele, curentul este menţinut la o valoare constantă, pe cînd în cadrul metodelor cu potenţial controlat, curentul are o valoare înaltă, atunci cînd se iniţiază electroliza, dar scade spre zero pe măsură ce depunerea este aproape completă.

Unul dintre cele mai utilizate procedee gravimetrice este folosit pentru analiza cuprului. În cadrul acestui procedeu, la catodul de platină şi la anod, au loc următoarele reacţii:


La catod: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$


La anod: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$

Electroliza se realizează într-o soluţie de acid sulfuric sau acid azotic. Concentraţia acidului nu trebuie să fie prea ridicată, deoarece, datorită reducerii ionului de hidroniu, la catod se va forma hidrogen sub formă de gaz. Această reacţie interferează cu depunerea cuprului, cauzînd exfolierea şi desprinderea sa de pe electrod. Pentru a preveni reacţia de reducere a ionului de hidroniu, în soluţie se adaugă o sare (azotat), care este redus la amoniu conform reacţiei:


$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

În acest fel, se obţine un strat uniform de cupru, care aderă la suprafaţa electrodului. De asemenea, electrozii folosiţi în timpul electrolizei trebuie să fie curaţi şi fără urme de alte materiale, ca de exemplu, substanţe grase, care ar împiedica aderenţa metalului pe electrod.

Unii ioni au tendinţa de a interfera cu electrodepunerea cuprului. Dintre aceştia, cel mai semnificativ este ionul de clor, deoarece:

1. La anod, anionul este oxidat la clor gazos. O dată format, acesta poate reacţiona cu cuprul metalic depozitat pe catod, precum şi cu electrodul de platină. În ultimă instanţă se obţine o masă mai scăzută.

2. Clorul interferează cu reducerea cuprului (II) la cupru metalic, deoarece, anionul stabilizează ionul de cupru (I), prin complexare.

28.6. COULOMBMETRIA

Coulombmetria aplică acele procedee care sînt bazate pe măsurarea cantităţii de energie electrică exprimată în coulombi ($i \times t$). Se ia în considerare o celulă electrolitică în care un ion metalic trebuie să fie determinat prin măsurarea produsului dintre curent şi timp. Se poate utiliza atît un curent constant, cît şi un potenţial controlat. Dacă celulei i se aplică un curent constant, potenţialul trebuie să varieze conform relaţiei lui Nernst. În timpul desfăşurării electrolizei, diferenţa de potenţial dintre catod şi anod creşte pe măsură ce scade concentraţia speciilor oxidate. Astfel, dacă este prezent alt component reductibil (un alt ion metalic sau solvent) el va intra, eventual în reacţie şi curentul va fi utilizat atît pentru reducerea sa cît şi a speciei din proba analizată. Pe de altă parte, dacă se utilizează un potenţial constant, curentul scade în funcţie de timp, datorită scăderii numărului de electroni din soluţie. Acest lucru elimină, totuşi, interferenţele datorită reacţiilor nedorite.

Pentru analiză se folosesc, în mod uzual, ambele metode. Coulombmetria cu curent constant este utilizată în principal pentru titrări coulombmetrice, în timp ce coulombmetria cu potenţial controlat aduce cu sine avantajul selectivităţii potenţialului controlat. Este important de reţinut că, măsurătorile coulombmetrice cantitative nu necesită soluţii standard pentru etalonare, întrucît coulombmetrul prezintă o etalonare internă prin măsurarea produsului dintre intensitatea curentului şi timp.

Coulombmetria cu curent constant. În fig. 28.6 este prezentată schema unui aparat utilizat pentru coulombmetria cu curent constant. Componentele principale sînt: bateria sau sursa de putere, un rezistor mare, pentru a menţine curentul constant şi celula de electroliză. Celula este separată în două compartimente: anodic şi catodic, pentru a limita difuzia speciilor reduse sau oxidate spre electrodul opus.

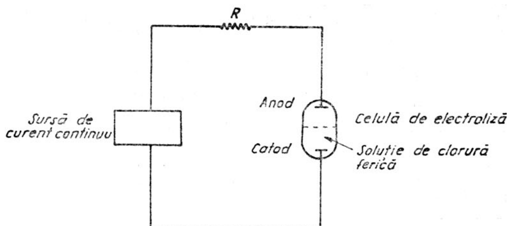


Fig. 28-6. Schema unui coulombmetru cu curent constant.

Coulombmetria cu curent constant este utilizată mult mai des decît titrările coulombmetrice. Înainte de începerea unei titrări, trebuie să fie îndeplinite patru condiţii:

1. Să fie găsit un solvent sau un compus care să asigure componenţii necesari producerii electrochimice a titrantului.

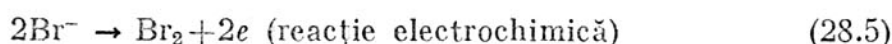
2. Densitatea de curent, i/A, (în care A este aria suprafeţei electrodului) aleasă la electrod să fie suficient de scăzută pentru a asigura un randament de curent de 100%.

3. Polaritatea curentului să fie aleasă astfel, încît, titrantul să fie produs la electrod.

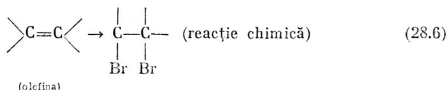
4. Să fie aleasă o metodă adecvată pentru detectarea punctului final.

Odată ce sînt îndeplinite aceste condiţii, titrarea coulombometrică este aproape identică cu o titrare clasică, exceptînd faptul că biureta este înlocuită de către un electrod.

De exemplu, bromul este un titrant util în reacţiile organice, dar este foarte dificil de preparat sub formă de soluţie standard. Totuşi, el poate fi generat şi standardizat, în mod simultan, prin coulombmetrie. Titrantul standard poate fi generat *in situ*, introducînd o bromură în soluţie şi oxidînd-o electrochimic la brom. Cantitatea de brom produsă este determinată prin măsurarea curentului şi a timpului necesar. Prin acest procedeu pot fi titrate, de exemplu, olefinele. În celula unui spectrofotometru se introduce proba şi bromură solubilă, în exces pronunţat. Se aplică curentul electric şi au loc următoarele reacţii:



$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e \text{ (reacţie electrochimică)} \qquad (28.5)$$



După ce toată olefina a intrat în reacţie, se realizează un exces de brom, care este detectat printr-o creştere în absorbanţă. Timpul necesar pentru atingerea acestui punct este măsurat cu atenţie. Cu ajutorul acestor date se calculează cantitatea de olefină.

Unul dintre cei mai practici titranţi, generat prin electroliză, este argintul (I). Plasînd un anod din sîrmă de argint într-o soluţie de probă, se poate produce o cantitate măsurată de argint (I) prin controlul fluxului de curent electric* şi al timpului de electroliză. În cazul analizei clorului, reacţiile sînt:



$$Ag \rightarrow Ag^+ + 1e \qquad \text{reacţie anodică}$$



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \qquad \text{reacţie de titrare}$$

Clorometrul Cotlove, care este utilizat pentru analiza clorului din urină, funcţionează pe acelaşi principiu. O spirală de sîrmă care joacă rol de anod, este imersată în soluţia de analizat conţinînd clor. După electroliză, argintul (I) generat înlocuieşte clorul, prin precipitare, iar punctul final este detectat prin metode potenţiometrice.

---

* Randamentul de curent trebuie să fie 100%, deoarece numărul de coulombi este măsurat prin produsul dintre intensitatea curentului şi timp.

Tabelul 28.1. **Exemple de analize colorimetrice**

Substanța	Titrantul	Substanța	Titrantul
Ag(I)	Br^-, Cl^-, I^-	Acid acetic	OH^-
Ce(IV)	Fe(II)	Acid ascorbic	I_2
CN^-	Hg(II)	Ciclohexan	Br_2
S^{2-}	I_2	Cisteină	Hg(II)
Sb(III)	Br_2	Hidrazină	Br_2
U(VI)	Ti(III)	Piridină	H_3O^+

Acest aparat poate fi utilizat și pentru titrarea mercaptanelor, a altor halogeni și a grupurilor sulfhidrice.

În tabelul 28.1 sînt prezentate alte exemple de titrări coulombmetrice. Majoritatea acestora pot fi determinate la nivel microsau ultramicro, întrucît timpul și intensitatea curentului pot fi măsurate cu un grad înalt de acuratețe.

Exemplul 28.3. O sută de mililitri de soluție de clorură sînt titrați coulombmetric cu ioni de argint utilizînd un curent de 1,00 mA. Să se calculeze concentrația de clor, dacă, punctul final este detectat după 102 secunde. Ionul de argint titrant este produs la anod (de argint) în celula din fig. 28.7. Punctul final este detectat potențiometric utilizînd o pereche de electrozi Ag-ECS.

Masa argintului poate fi calculată utilizînd legile lui Faraday:

$$M_{Ag^+} = \frac{i \times t \times \text{masa atomică } Ag^+/n}{F}$$

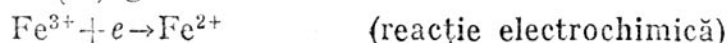
$$\text{Nr. de moli}_{Ag^+} = \text{nr. de moli}_{Cl^-} = \frac{M_{Ag^+}}{\text{Masa atomică}_{Ag^+}} = \frac{i \times t}{nF}$$

$$\text{Nr. de moli}_{Cl^-} = \frac{(1,0 \times 10^{-3})(1,02 \times 10^{2})}{1 \times 96500} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ moli/100 ml}$$

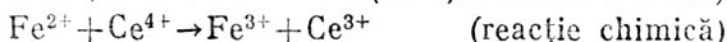
$$C_{Cl^-} = 1,1 \times 10^{-5}\ F\ Cl^-$$

Punctele finale pot fi detectate prin mai multe procedee chimice sau instrumentale.

De exemplu, dacă se titrează Ce(IV) cu Fe(II) generat:



$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ (reacție electrochimică)



$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$ (reacție chimică)

titrarea poate fi condusă prin metode potențiometrice.

Dacă la punctul final al reacției, apare o schimbare de culoare, punctul final poate fi detectat vizual sau prin spectrofotometrie. Alte metode folosite pentru detectarea punctului final implică controlul intensității curentului unuia dintre componenții reacției și al potențialului său de descompunere (metode amperometrice, vezi cap. 29) sau urmăresc modificarea conductivității soluției.

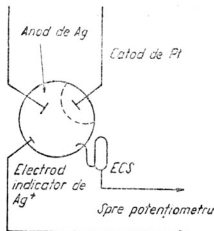


Fig. 28-7. Celulă coulombmetrică pentru titrarea clorurii cu argint (ECS=electrod de calomel saturat).

Coulombmetria cu potențial controlat. În cazul coulombmetriei cu potențial controlat

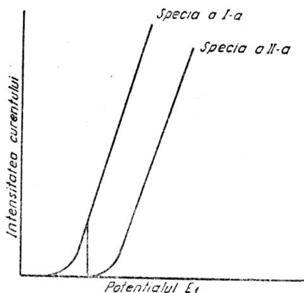


Fig. 28-8. Curbe potențial — intensitate de curent pentru două specii care pot fi separate prin coulombmetria cu potențial controlat.

este măsurată cantitatea de electricitate trecută prin soluție, în timp ce potențialul este menținut constant. Procedeul este utilizat mai ales pentru analiza microcantităților de ioni metalici din soluție.

Așa după cum s-a menționat anterior, coulombmetria cu potențial controlat aduce un oarecare grad de specificitate în comparație cu electroliza cu curent controlat. De exemplu, să presupunem că, în aceeași soluție, sînt prezente două specii electroactive, care au potențiale de descompunere diferite.

Curbele caracteristice intensitate-potențial, pentru fiecare ion, într-o soluție agitată, sînt prezentate în fig. 28.8.

Dacă trebuie analizată specia a I-a, potențialul trebuie controlat astfel încît, specia a II-a să nu reacționeze în celula electrochimică. Această tensiune trebuie să fie mai mare decît potențialul de descompunere al speciei a I-a, dar sub acela al speciei a II-a. Efectuînd electroliza soluției la acest potențial (E_1), specia a I-a poate fi analizată în prezența speciei a II-a, fără a fi nevoie de o separare prealabilă. Dacă, totuși, se urmărește aflarea concentrației speciei a II-a, atunci specia a I-a trebuie să fie îndepărtată din soluție înainte de electroliză.

Deși această metodă aduce un oarecare cîștig în ceea ce privește selectivitatea, apar în plus o serie de complicații. Este dificil de a se controla potențialul pe o perioadă mai lungă de timp, deoarece caracteristicile soluției de probă se schimbă, pe parcursul electrolizei. De aceea, aparatul utilizat este mai complex decît acela folosit pentru controlul intensității curentului. În fig. 28.9, se prezintă o schemă funcțională pentu un coulombmetru cu potențial controlat.

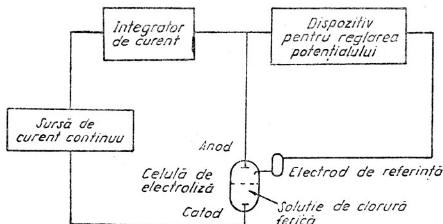


Fig. 28-9. Schema funcțională a unui coulombmetru cu potențial controlat.

O altă complicaţie constă în necesitatea de a măsura cantitatea de electricitate, care trece prin celulă, în timpul electrolizei. Deoarece potenţialul rămîne constant, pe măsură ce concentraţia speciei electroactive se epuizează, curentul descreşte.

Această scădere de curent este definită prin relaţia:

$$\log \frac{i_t}{i_{t=0}} = -Kt \qquad (28.7)$$

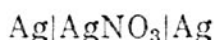
în care i_t este intensitatea curentului la un timp t, oarecare; $i_{t=0}$ este intensitatea curentului la timpul $t=0$ şi K este o constantă, care depinde de concepţia şi configuraţia electrodului.

Reprezentarea grafică a relaţiei $\log i_t/(i_{t=0})$ este o linie dreaptă cu panta $-K$.

Dacă se poate măsura intensitatea iniţială a curentului, concentraţia soluţiei poate fi determinată prin comparaţie cu o curbă etalon. Pe măsură ce creşte concentraţia speciei electroactive în soluţie, trebuie, de asemenea, să crească şi intensitatea iniţială a curentului. Din păcate, atunci cînd se utilizează coulombmetria cu potenţial controlat pentru analize cantitative acest mod de lucru nu prezintă o acurateţe deosebită.

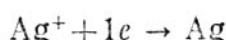
De aceea, este necesar să se măsoare produsul dintre intensitatea curentului şi timp, la fel ca în cazul electrolizei cu curent controlat. Acest tip de măsurătoare poate fi realizat prin diferite metode incluzînd dispozitive mecanice, electronice şi electrochimice.

Metoda clasică de determinare a cantităţii de electricitate trecută prin soluţie, utilizează un coulombmetru electrochimic. Dacă o celulă de tipul:



$$Ag|AgNO_3|Ag$$

este plasată în serie cu celula de probă, cantitatea de electricitate, care trece prin soluţia analizată, poate fi reglată prin cîntărirea catodului celuleiînainte şi după electroliză. Cantitatea de argint depusă pe electrod, ca urmare a reacţiei electrochimice:



$$Ag^+ + 1e \rightarrow Ag$$

este direct proporţională cu produsul $i \times t$ (numărul de coulombi). Aşadar, numărul de coulombi, care trece prin coulombmetrul de argint, va fi acelaşi cu numărul de coulombi care trece prin celula de probă.

28.7. ÎNTREBĂRI

1. Care este diferenţa între o celulă electrolitică şi o celulă galvanică?
2. Descrieţi polarizarea de concentraţie.
3. Care sînt diferenţele între procesele de echilibru şi neechilibru la electrod?
4. Care este importanţa fiecărei etape în analiza electrogravimetrică a cuprului?
5. Care sînt diferenţele dintre coulombmetria cu curent constant şi electrodepunerea cu potenţial constant? Dar între coulombmetria cu curent constant şi coulombmetria cu potenţial controlat?
6. Explicaţi de ce adăugarea unui electrolit conduce la minimalizarea migraţiei în timpul electrolizei.
7. Prin titrarea coulombmetrică cu Ag^+ pot fi analizaţi mercaptanii RSH. Explicaţi cum se realizează analiza. Scrieţi toate reacţiile şi descrieţi celula care trebuie să fie utilizată.
8. De ce, în titrările coulombmetrice, nu se utilizează potenţialul controlat?
9. Cum poate fi generat, în mod coulombmetric, un titrant puternic acid sau puternic bazic?
10. Explicaţi de ce nu sînt necesare soluţii standard pentru titrările coulombmetrice.

11. Comparați acuratețea (exactitatea) și precizia următoarelor metode folosite pentru analiza ionului de clor din soluție:

a. Analiza gravimetrică prin precipitare cu ion de argint.
b. Titrare potențiometrică cu ion de argint.
c. Titrare coulombmetrică cu clordidometrul Cotlove.
d. Titrare prin metoda Volhard.

28.8. PROBLEME

1*. Care este masa depozitată de către 4,251 coulombi, pentru fiecare din următorii ioni?

a. Cu din Cu(II); b. Cd din Cd(II); c. Ag din Ag(I); d. iod pe un anod de argint.

2*. Cîți coulombi sînt necesari pentru a reduce 56,783 g de argint (I) la metal?

3. Care este masa de cupru (II) depozitată din soluție, dacă soluția a fost supusă electrolizei timp de 12,35 minute la un curent cu o intensitate de 2,674 mA?

4. Cantitatea de clor dintr-o probă de lichid cerebro-spinal se determină prin titrare cu argint (I) electrogenerat. Care este concentrația de clor (în mE/litru) din proba supusă analizei, dacă pentru titrarea a 0,2 ml de probă, au fost necesari 2,705 mg de argint (I) pentru a atinge punctul final.

5. Cantitatea de clor dintr-o probă de aer trebuie să fie analizată prin metoda folosită în problema nr. 4. Să se calculeze concentrația de clor din probă (în mE/litru), dacă 0,20 ml de probă au fost titrați pînă la punctul final cu 2,16 mg de argint.

6. În cantitatea de urină eliminată de o persoană normală, într-o perioadă de 24 de ore, se află 75—200 mE de Cl^-. Presupunînd că volumul de urină eliminat în această perioadă a fost de 1,564 litri, din care s-a titrat o probă de 0,20 ml, să se calculeze cantitățile maxime și minime de argint (în grame), în cazul utilizării unui cloridometru Cotlove.

---

* Pentru problemele marcate cu asterisc răspunsurile sînt date la sfîrșitul cărții.

29.
POLAROGRAFIA

29.1. INTRODUCERE

Polarografia reprezintă un procedeu electrolitic în care se realizează o microelectroliză pe un electrod picător de mercur (EPM), într-o soluţie neagitată. Datele sînt obţinute sub forma unor curbe intensitate-potenţial, caracteristice pentru speciile electroactive.

Cu ajutorul unui electrod picător de mercur pot fi studiate atît reducerea cît şi oxidarea. În primul caz, electrodul indicator (EPM) este catodul, în timp ce în al doilea caz, este anodul. Din acest motiv, procesele de reducere sînt adeseori descrise drept polarografie catodică, unde catodice sau procese catodice. În mod similar, oxidarea poate fi descrisă drept polarografie anodică, unde anodice sau procese anodice. Datorită similarităţii dintre cele două procese, se vor lua în discuţie, mai ales, procesele de reducere.

În general, polarografia poate fi utilizată atît pentru analize calitative cît şi cantitative. În circumstanţe favorabile, pot fi detectate şi determinate cantităţi de ordinul a 10^{-6} moli/litru dintr-o specie electroactivă, folosindu-se un curent cu o intensitate de 1...100 μA.

29.2. APARATURA

Pentru o specie electroactivă, curba intensitate-potenţial este obţinută cu ajutorul instrumentului polarografic prezentat în fig. 29.1. Polarograful este compus dintr-o sursă de tensiune (baterie), un reostat pentru reglarea potenţialului, un ampermetru pentru măsurarea intensităţii curentului care trece prin celulă şi o celulă polarografică care conţine EPM şi electrodul de referinţă. Potenţialul pe electrodul picător de mercur este variat prin schimbarea punctului de contact pe reostat. La fiecare potenţial aplicat se măsoară intensitatea curentului, cu ampermetrul. Deşi nu este arătat în fig. 29.1, în circuit este inclus şi un comutator, care comută EPM şi SCE de la catod la anod şi, respectiv, de la anod la catod. La aparatele polarografice moderne, potenţialul este urmărit în mod continuu şi intensitatea curentului se modifică în mod automat.

Celula. O celulă tipică (fig. 29.1) este formată dintr-un electrod de referinţă (vezi cap. 10) şi un electrod indicator (EPM) separaţi printr-un disc de sticlă sinterizată sau alt material poros. Dacă în soluţie se introduce o specie electroactivă şi potenţialul electrodului picător de mercur este reglat, în mod continuu, la valori din ce în ce mai negative (faţă de electrodul de referinţă), va fi obţinută o curbă numită polarogramă. O polarogramă tipică este arătată în fig. 29.2.

Polarograma din fig. 29.2 poate fi împărţită în patru părţi principale. În partea (a), trece un curent de intensitate scăzută deoarece potenţialul

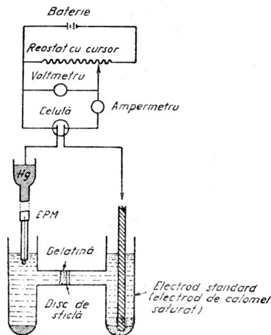


Fig. 29-1. Aparat și celulă pentru analize polarografice EPM=electrod cu picătură de mercur.

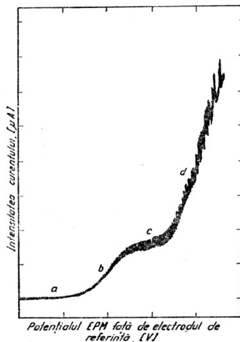


Fig. 29-2. Polarogramă.

nu este destul de negativ pentru a provoca reducerea speciei electroactive din soluţie. Pe măsură ce potenţialul este tot mai negativ, atunci cînd se atinge valoarea potenţialului de descompunere, are loc reducerea şi atunci intensitatea curentului creşte (porţiunea b). În cele din urmă, intensitatea curentului se nivelează (curent limită) şi creşte în mod foarte gradat (porţiunea c), pînă cînd potenţialul este suficient de negativ pentru a provoca reducerea următoarei specii electroactive (porţiunea d). Ordinea reducerii este astfel, încît specia care se reduce cel mai uşor, este redusă prima. Răspunsul instrumental apare sub forma unei oscilaţii. Aceasta este rezultatul creşterii şi desprinderii fiecărei picături de mercur. Pe măsură ce creşte picătura, creşte şi intensitatea curentului şi atunci cînd picătura cade, contactul electric este întrerupt. În consecinţă, intensitatea curentului începe să scadă spre zero. Totuşi, imediat se formează o nouă picătură, completînd circuitul şi procesul se repetă de la sine. În general, pentru a reprezenta intensitatea medie a curentului pentru fiecare tensiune aplicată, se obişnuieşte să se utilizeze vîrfurile oscilaţiilor.

Electrodul picător de mercur (EPM). Electrodul picător de mercur este confecţionat prin ataşarea unui rezervor de mercur la un tub capilar subţire. Prin acest sistem, din duza tubului capilar ies picături fine de mercur. Curgerea mercurului (timpul în care cade picătura) va fi determinată de gaura tubului capilar (circa 0,03—0,05 mm) lungimea tubului capilar (circa 5—12 cm) şi de înălţimea rezervorului de mercur aflat deasupra capilarului.

În soluţia cu probă analizată, electrodul indicator este EPM, electroliza cu difuzie controlată avînd loc tocmai la acest electrod. De asemenea, în soluţia de probă se amplasează şi un al doilea electrod, un electrod de referinţă, ca, de exemplu, electrodul de colomel saturat (ECS). Pentru acest sistem se determină caracteristicile de intensitate-potenţial.

Motivele pentru care se utilizează EPM sînt:

1. Suprafaţa electrodului este reînnoită în mod continuu, neexistînd riscul contaminării prin adsorbţia sau depunerea unor substanţe străine.

2. Aria suprafeţei picăturii de mercur este reproductibilă pentru orice capilar dat.

3. Pe electrodul de mercur se formează o supratensiune foarte mare a hidrogenului. În consecinţă poate fi observată reducerea ionilor metalici alcalini.

4. Este posibilă formarea amalgamului, care are tendinţa să facă mai uşor reductibili mulţi dintre ionii metalici.

5. Cu ajutorul EPM intensitatea curentului atinge, rapid, o valoare fermă.

În funcţie de ionii existenţi în soluţie şi de tipul solventului utilizat, potenţialul EPM faţă de ECS, se află aproximativ în domeniul +0,2... —3,0 V. Dacă sînt necesare valori de potenţial mai pozitive, se poate utiliza un microelectrod staţionar de platină (domeniu aproximativ +0,7... —1,3 V). Se pot utiliza şi alţi electrozi solizi (Au, C, SiC, B_4C_3 şi W). Majoritatea lor au aplicaţii majore în polarografia anodică.

29.3. UNDA POLAROGRAFICĂ

La formarea undei polarografice contribuie cîteva tipuri de curenţi. În fig. 29.3 este prezentată o polarogramă pentru reducerea Cd^{2+} în KCl 0,1 *F*. Cele trei tipuri principale de curent sînt: curentul rezidual, curentul

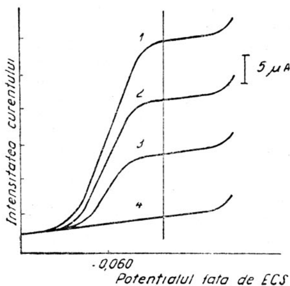


Fig. 29-3. Modificarea undei de reducere a cadmiului odată cu modificarea concentrației. Electrolitul de suport este clorură de potasiu 0,1 *M*. Curba *1*: 5,40×$\times 10^{-4}$ *M*; Curba *2*: 3,7$\times 10^{-4}$ *M*; Curba *3*: 2,30$\times 10^{-4}$ *M*; Curba *4*: numai electrolit de suport.

de difuzie și curentul electrolitului de suport.

Specia electroactivă nu trebuie să se comporte ca un curent purtător decît după ce trece de potențialul de descompunere. Dacă înainte de atingerea acestui potențial există curenți purtători, curentul rezultant este denumit curent de migrare. Pentru minimalizarea curentului de migrație, în soluție, se adaugă un electrolit suport în concentrații mari față de concentrația speciei electroactive. În plus, electrolitul adăugat trebuie să fie inactiv, din punct de vedere electrochimic, în domeniul de potențial folosit pentru analiză. Totodată, el nu trebuie să conțină, chiar la nivele sub formă de urme, ioni care interferează. Curentul datorat electrolitului de suport este denumit curent rezidual. În fig. 29.3. curentul rezidual trebuie să fie măsurat în absența Cd(II).

După ce se trece de potențialul de descompunere, se atinge un curent limită. Intensitatea curentului limită (i_l) reprezintă suma dintre intensitatea curentului de difuzie (i_d) și curentul rezidual (i_r). Așadar:

$$i_d = i_l - i_r \qquad (29.1)$$

Datorită adăugării de electrolit apare posibilitatea ca ionii care ajung la. să realizeze aceasta numai prin difuzie (curentul de migrare este neglijabil) electrod

Considerînd că are loc un proces de reducere, curentul de difuzie poate fi descris în următorul mod. După ce potențialul aplicat atinge valoarea potențialului de descompunere, are loc reducerea pe suprafața electrodului:



$$Cd^{2+} + 2e = Cd(Hg) \qquad (29.2)$$

Concentrația speciei oxidate este epuizată și, în jurul EPM, se produce un gradient de concentrație. Pe măsură ce Cd^{2+} este redus, din soluție ajung la electrodul staționar, prin difuzie, alți ioni de Cd^{2+}. În consecință, curentul limită depinde de viteza de difuzie a ionilor spre electrod și curentul se niveleză. Dacă se mărește difuzia, se mărește și curentul limită.

La potențialele mai negative, intensitatea curentului crește rapid din cauza reducerii electrolitului de suport (curentul electrolitului de suport din fig. 29.3). Potențialul real la care are loc această descompunere va depinde de electrolitul utilizat.

Curentul de difuzie este proporțional cu concentrația la electrod, conform relației

$$i_d \propto c \qquad (2.93)$$

Acest fapt este ilustrat în fig. 29.3, în care sînt prezentate o serie de polarograme pentru diferite concentrații de Cd(II) în KCl 0,1 *F*.

Curentul de difuzie este legat de concentrația, *c*, prin intermediul *relației Ilkovici*

$$i_d = 607ncD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}*\qquad(29.4)$$

în care:

i_d este intensitatea curentului de difuzie, luat drept medie, în microamperi;

n — numărul de electroni din reacție per mol;

c — concentrația, în mmoli/litru;

D — coeficientul de difuzie, în cm^2/s;

m — viteza de curgere a Hg, în mg/s;

t — timpul de picurare, în s.

Dacă masa și timpul de picurare sînt menținute constante, relația (29.4) se reduce la forma:

$$i_d = K'c$$

în care K' include parametrii menținuți constanți.

În fig. 29.2 și 29.3 s-a presupus că oxigenul dizolvat a fost înlăturat. Acest fapt este necesar deoarece oxigenul este activ din punct de vedere polarografic și este redus în unde la −0,05 V și −0,94 V. De aceea, înainte de măsurarea unei polarograme, prin soluția aflată în celula polarografică se insuflă azot, sub formă de bule fine. Dacă se utilizează un curent de azot foarte ușor, oxigenul este îndepărtat în aproximativ 3—5 minute. În majoritatea cazurilor, polarograma este realizată protejînd soluția sub un strat de azot, care împiedică redizolvarea oxigenului în soluția analizată.

Potențialul de semiundă. Într-o reacție electrochimică reversibilă formarea undelor polarografice este guvernată de relația lui Nernst. În acest fel, punctul din mijlocul undei polarografice va fi independent față de concentrație. Acest punct este definit drept potențialul de semiundă ($E_{1/2}$) și este caracteristic speciei care suferă reducerea (sau oxidarea) pentru un anumit set de condiții experimentale. Ca o aproximație, valoarea $E_{1/2}$ corespunde potențialului de reducere standard pentru reacția investigată.

$E_{1/2}$ este legat de potențialul la EPM prin *relația Heirovski-Ilkovici*:

$$E_{EPM} = E_{1/2} + \frac{0{,}0592}{n}\log\frac{i_d - i}{i}\qquad(29.6)$$

în care, i este intensitatea curentului pentru potențialul la EPM. Această relație, care se aplică numai la sistemele reversibile, este utilă din mai multe motive. De exemplu, o reprezentare grafică a E_{EPM} (se aleg potențialele de-a lungul porțiunii crescătoare a undei), în funcție de $\log(i_d - i)/i$ constă într-o linie dreaptă avînd panta de $0{,}059/n$, punctul său de intersecție cu unda polarografică fiind tocmai $E_{1/2}$ (cînd $i = i_d/2$, $\log(i_d - i)/i = 0$ și $E_{EPM} = E_{1/2}$). În acest fel, poate fi determinat potențialul de semiundă precum și numărul de electroni care participă în reacția electrochimică.

Potențialul de semiundă poate fi determinat și printr-o trasare geometrică a polarogramei. Acest lucru este arătat în fig. 29.4.

---

* $i_d = 706ncD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ în care se utilizează 706 deoarece curentul este măsurat la valoarea sa maximă, adică se ia vîrful oscilației din polarogramă.

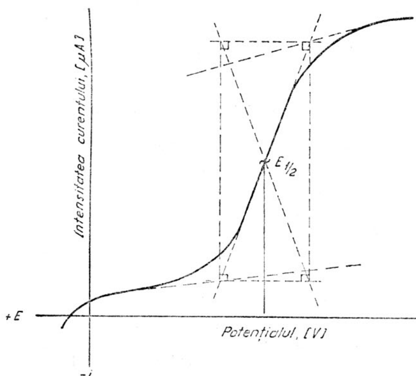


Fig. 29-4. Trasarea geometrică a undei polarografice.

Pentru mulți ioni anorganici, potențialele de semiundă au fost determinate în condiții experimentale variate. Tabelul 29.1 conține o enumerare parțială a potențialelor de semiundă. În general, dacă potențialele de semiundă diferă cu cel puțin 0,3 V, este observată o undă polarografică bine definită, pentru fiecare specie. Acest fapt este ilustrat în fig. 29.5.

Tabelul 29.1. **Valorile $E_{1/2}$ pentru anumite substanțe anorganice**

Substanța	Electrolitul de suport	$E_{1/2}$ față de ECS (V)
Al(III)	KCl 0,1 *F*	−1,70
As(III)	Acid acetic 2 *F*, CH_3COONH_4 2 *F*	−0,92
Br^-	KNO_3 0,1 *F*	+0,12
BrO_3^-	H_2SO_4 0,1 *F*	−0,41
Cd(II)	KCl 0,1 *F*	−0,60
Cr(II)	KCl 0,1 *F*	−0,34
Cu(II)	NaOH 1 *F*	−0,41
Fe(II)	KCl 0,1 *F*	−1,3
In(III)	KCl 0,1 *F*	−0,561
Mn(II)	KCl 1,0 *F*	−1,364
Ni(II)	KCl 0,1 *F*	−1,1
Pb(II)	KCl 0,1 *F*	−0,40
Sn(II)	HCl 0,1 *F*	−0,83
U(VI)	KCl 0,1 *F*	−0,185
Zn(II)	KCl 0,1 *F*	−0,995

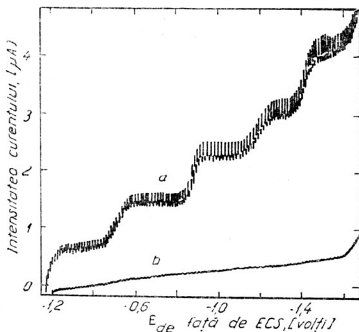


Fig. 29-5. Polarograme pentru (*a*) argint (I), thaliu (I), cadmiu (II); nichel (II) și zinc (II) (pentru aproximativ 0,1 m*M* din fiecare), înregistrate în ordinea în care apar undele lor, în amoniac 1 *F* — clorură de amoniu 1 *F* conținînd 0,002% Triton X-100 (*b*) numai pentru electrolitul de suport.

29.4. PRECAUȚII ÎN POLAROGRAFIE

Obținerea unor polarograme precise, exacte și reproductibile depinde de modul în care sînt rezolvate o serie de probleme experimentale, instrumentale și chimice. Acestea vor fi luate în discuție, pe scurt, în acest subcapitol.

Trebuie acordată importanță purității electrolitului suport, deoarece este utilizat în concentrații mari (0,1 – 1,0 *F*). Cantitățile de impurități extrem de mici, chiar sub formă de urme, din electrolit pot să conducă la formarea unei unde polarografice interferente. Același lucru pot să-l facă și impuritățile aflate în mercur. De aceea, în unele cazuri, este necesar să se purifice sarea electrolitului suport și mercurul. Întrucît azotul gazos poate să conțină impurități reductibile, trebuie să se folosească un rezervor special cu azot purificat sau să fie purificat în laborator înainte de a-l folosi pentru dezaerare.

Dacă reacția electrochimică la EPM implică ionul de hidrogen, reducerea (sau oxidarea) va fi influențată de *p*H. Prin urmare, *p*H-ul trebuie să fie controlat. Adeseori, soluția tampon utilizată pentru controlul *p*H-ului joacă și rol de electrolit suport.

Multe unde polarografice prezintă fenomenul de maxime polarografice, care reprezintă o distorsiune a undei polarografice. În loc ca, la valoarea curentului limită, intensitatea curentului să fie nivelată, pot fi observate oscilații puternice care sînt rezultatul unor fenomene de absorbție. Aceste maxime polarografice pot fi eliminate prin adăugarea agenților activi de suprafață cum sînt gelatina, ionii coloranți etc. Totuși, trebuie controlată cu atenție concentrația maximă a acestor agenți, deoarece ei pot influența curentul de difuzie.

Este evident faptul că este foarte greu să se reproducă o undă polarografică de la un tub capilar la altul. Deși tubul capilar determină unii dintre parametrii relației Ilkovici, nu este, totuși necesar să se reproducă exact lungimea capilarului, diametrul lui sau înălțimea rezervorului de Hg. Dacă se reproduce produsul $m^{2/3}t^{1/6}$, întrucît $i_d \propto m^{2/3}t^{1/6}$, datele obținute de la un capilar la altul sau pentru capilare la diferite presiuni de mercur, sînt comparabile.

29.5. APLICAȚIILE POLAROGRAFIEI

Pentru o anumită specie electrolitică, potențialul de semiundă are o valoare caracteristică. Ca urmare, dacă se controlează cu atenție solventul, pH-ul și electrolitul suport, $E_{1/2}$ poate fi utilizat pentru analize calitative.

Deoarece i_d este proporțional cu concentrația, sînt posibile și analize cantitative pentru a detecta, în condiții favorabile, cantități foarte mici de ordinul a 10^{-6} moli/litru (domeniul uzual de analiză fiind de circa 10^{-2}... 10^{-5} moli/litru). În plus, analiza nu impune necesitatea reversibilității reacției electrochimice. Totuși, în cazul unei reacții ireversibile, trebuie să fie reglate foarte atent condițiile experimentale și instrumentale. Analizele polarografice, calitative și cantitative, se pot aplica atît pentru sisteme anorganice, cît și organice.

În polarografia cantitativă sînt utilizate două procedee generale. Întrucît i_d este proporțională cu concentrația (vezi rel. (29-5)), se poate obține o curbă de etalonare prin măsurarea valorilor i_d, pentru o serie de standardede concentrație cunoscută, la un potențial aflat pe partea de curent limită a undei. În cazul utilizării acestei curbe de etalonare trebuie să se reproducă produsul $m^{2/3}t^{1/6}$.

A doua metodă se bazează pe principiul standardului intern. În soluția analizată se adaugă o concentrație cunoscută a unui ion de referință electroactiv și se măsoară valorile i_d pentru cele două unde separate. Concentrația probei analizate este calculată din relația:

$$c_{nec.} = c_{std} \frac{i_{d\ nec.}}{i_{d\ std}} \tag{29.7}$$

Cu ajutorul acestei metode pot fi compensate modificări, nu prea mari, de temperatură sau ale caracteristicilor tubului capilar.

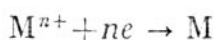
Sînt puse la punct procedee pentru analizarea ionilor din tabelul 29.1 și pentru mulți alții aflați în diferite probe industriale, minerale, biologice sau de mediu înconjurător. În general, acuratețea analizelor polarografice este de circa $\pm 1-2\%$.

Un exemplu tipic îl reprezintă analiza titanului din aliajele de aluminiu. Se cîntărește o probă de 2 g de aliaj și se dizolvă în 30 ml de hidroxid de sodiu 6,5 F. Se adaugă apă (170 ml) și se filtrează suspensia. Precipitatul este redizolvat în 26 ml de acid sulfuric 4,5 F, neutralizat (cu NH_4OH), se adaugă electrolit suport (25 ml de acid sulfuric 2 F și 15 g de acid tartric) și se diluează soluția la un volum cunoscut (100 ml). În același mod se prepară soluții standard pentru concentrații de Ti cunoscute. În tabelul 29.2 sînt prezentate date tipice obținute pentru acest tip de analize. Acidul tartric se adaugă în scopul de a complexa mulți dintre ionii metalici din soluție și a-i îndepărta, deoarece reprezintă interferențe (acțiune de mascare).

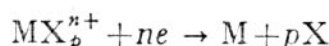
Tabelul 29.2. **Comparație între analiza polarografică a titanului și analize certificate**

Proba	Valoarea certificată a conținutului de titan (%)	Valori polarografice ale conținutului de titan	
		Determinări individuale (%)	Media (%)
Biroul Național de Standarde (NBS-SUA) Aliaj de aluminiu-siliciu nr. 87	0,16	0,167; 0,163; 0,166, 0,166; 0,160; 0,154	0,162±0,008
Aluminium Laboratories, Ltd Alcan 123 CAC	0,12	0,116; 0,121; 0,113; 0,107; 0,110	0,113±0,008
Alcan 123 CAE	0,15	0,148	0,148
Alcan 125 CAE	0,17	0,182; 0,162; 0,179	0,174±0,012
Alcan 135 CAD	0,14	0,137; 0,121; 0,143; 0,136	0,134±0,013
Diverse probe standard	0,19	0,185; 0,179; 0,190; 0,176	0,183±0,007

Datorită efectului complexării asupra comportării polarografice, tehnica polarografică poate fi utilizată pentru a studia proprietățile unor complecși. Dacă cele două procese reversibile de reducere sînt:



$$M^{n+} + ne \rightarrow M$$



$$MX_p^{n+} + ne \rightarrow M + pX$$

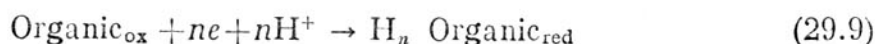
se poate arăta că:

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{complexat} - (E_{1/2})_{necomplexat} = \frac{0{,}0592}{n} \log K - p\,\frac{0{,}0592}{n} \log [X] \qquad (29.8)$$

în care: K este constanta de formare a complexului; p — numărul de coordinație; $[X]$ — concentrația molară a agentului de complexare.

Pe măsură ce se variază concentrația complexului (menținînd constantă concentrația ionului metalic și variind concentrația ligandului), se schimbă și valoarea $E_{1/2}$ a complexului. În consecință, reprezentarea grafică a $E_{1/2}$ în funcție de $\log[X]$ este o dreaptă avînd panta de $-p\,\frac{0{,}0592}{n}$ și intersectînd $\log K$ la $0{,}059/n$. Întrucît n este cunoscut, pot fi calculate valorile pentru p și K.

Polarografia organică. Multe grupări funcționale organice sînt active din punct de vedere polarografic. În tabelul 29.3 se dă o listă parțială a acestor grupări. Localizarea exactă a lui $E_{1/2}$ depinde de poziția grupării funcționale în moleculă. Efectele sterice, de rezonanță și conjugative au o influență puternică asupra comportării polarografice. În plus, reducerea (sau oxidarea) în soluții apoase implică, în mod obișnuit, ionul de hidrogen și atunci reacția poate fi scrisă sub forma:



$$Organic_{ox} + ne + nH^+ \rightarrow H_n\ Organic_{red} \qquad (29.9)$$

Aceasta înseamnă că pH-ul soluției trebuie controlat cu atenție. Dacă se utilizează soluții neapoase (ca de exemplu, acetonitril sau dimetilformamidă) formarea radicalului face, adeseori, parte din reacțiile care au loc la

Tabelul 29.3. **Grupări funcționale organice active din punct de vedere polarografic**

Tipul compusului	Substanța	Electrolitul de suport	$E_{1/2}$ (V)
Aldehidă	Acetaldehidă	LiOH 0,1 *F*	−1,73
	Benzaldehidă	Sol. tampon McIlvaine (*p*H=2,2)	−0,96, −1,32
	Formaldehidă	KOH 0,2 *F*	−1,59
Cetonă	Benzofenonă	Sol. tampon McIlvaine (*p*H=1,3)	−0,90
	Teramicină	Sol. tampon de fosfat (*p*H=8,8)	−1,16
Vitamină	Tiamină	Sol. tampon de fosfat (*p*H=7,2)	−1,26
	Riboflavină	Sol. tampon de fosfat (*p*H=7,2)	−0,40
	Acid ascorbic	Sol. tampon de fosfat (*p*H=7,0)	−0,2
Nitroaromatic	*o*-Dinitrobenzen	Sol. tampon de ftalat (*p*H=2,5)	−0,12
	Nitrobenzen	Sol. tampon de ftalat (*p*H=3,5)	−0,30
Heterociclic	Acridină	Sol. tampon de citrat (*p*H=4,0)	−0,32
		Sol. tampon de fosfat (*p*H=7,3)	−0,51
		Sol. tampon de borat (*p*H=11,8)	−0,93
Hormon	Testosteron	Sol. tampon Britton-Ribonson (*p*H=7) 50% alcool etilic	−1,20

electrod. În fig. 29.6 se ilustrează efectul *p*H-ului asupra reducerii acidului piruvic.

Multe sisteme organice, în special în soluție apoasă nu vor produce unde polarografice reversibile. Aceasta nu înseamnă că metoda nu este utilizată în analiza cantitativă a grupărilor funcționale organice. În general, se folosește același procedeu descris în cadrul aplicațiilor analitice anorganice. Prin urmare, rămîn necesare deaerarea, electrolitul de suport, ajustarea valorii produsului $m^{2/3}t^{1/6}$ și măsurarea cu atenție a valorii i_d. Totuși, datorită ireversibilității, condițiile experimentale trebuie să fie controlate foarte rigid.

Adeseori, în cazul analizelor polarografice organice, compusul este convertit într-un derivat care este mai ușor de examinat, din punct de vedere

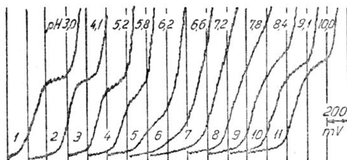


Fig. 29-6. Efectul *p*H-ului asupra reducerii acidului piruvic. Curbele (*1*) și (*2*) încep la —0,6 V; (*3*)—(7) la —0,8 și (*8*)—(*11*) la —1,0 V față de ECS.

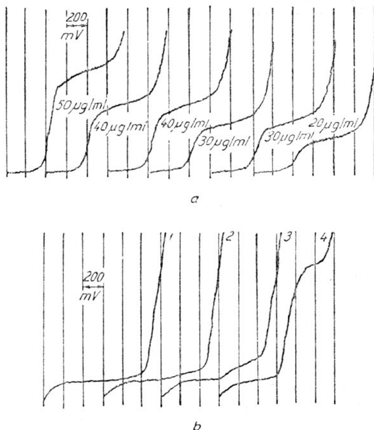


Fig. 29-7. Polarograme tipice pentru anumiți compuși organici:
a — polarograme pentru morfină (cu schimbarea concentrației. Curbele încep la —0,2 V față de EPM; *b* — polarogramele aldehidelor din spirturi; polarogramele sînt făcute în hidroxid de litiu amestecat cu 5 ml de distilat: *1* — spirt extrafin; *2* și *3* — spirt fin (rafinat); *4* — spirt brut. Curbele încep la —0,8 V față de EPM.

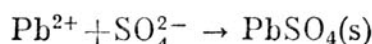
polarografic. De exemplu, moleculele conținînd grupări aromatice pot fi nitrate sau nitrozate; introducîndu-se în moleculă grupa nitro sau, respectiv, nitrozo.

Altă undă polarografică utilă în analizele organice este unda H-catalitică. Această undă este rezultatul formării hidrogenului și, pe scurt, apare deoarece molecula conține un ion de hidrogen labil. Prin observarea undei catalitice pot fi detectați curenți catalitici foarte scăzuți, de ordinul a 10^{-7} M și pot fi analizați compuși, cum ar fi cistina (alți compuși —SH), proteinele, alcaloizii și unii coloranți. Se pare că procedeul cu cea mai largă utilizare folosește „reacția Brdicka". Proba, de exemplu, serul din sînge, este dizolvată și în soluție se adaugă o soluție tampon de NH_3—NH_4Cl și un clorocomplex hexamină-cobalt (III). În prezența proteinei, acest amestec produce o undă catalitică a cărei i_d poate fi corelată cu concentrația proteinei din sînge.

Metodele polarografice pot fi întrebuințate pentru analiza grupărilor organice funcționale în industrie, farmacie, mediu înconjurător, biochimie industria alimentară, medicină precum și pentru microanalize. În fig. 29.7 sînt prezentate cîteva unde polarografice tipice pentru substanțele organice.

29.6. TITRĂRI AMPEROMETRICE

Într-o titrare amperometrică, schimbarea produsă în curentul limită este măsurată la un potențial fix, în funcție de cantitatea de titrant adăugată. De exemplu, Pb(II) poate fi titrat cu o soluție standard de sulfat



$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4(s)$$

Într-o soluție de probă de Pb^{2+} se introduce electrolit, alcool (pentru atenuarea solubilității $PbSO_4$) și un electrod indicator. Proba este deaerată, potențialul reglat la o valoare la care se observă un curent limită și se adaugă titrantul cu ajutorul unei biurete. Deoarece i_d este proporțională cu concentrația de Pb^{2+} și concentrația acestuia scade o dată cu precipitarea, i_d trebuie să scadă. Ca urmare, curba de titrare apare sub forma a două linii drepte care se intersectează în punctul corespunzător punctului de echivalență. Acest lucru este ilustrat în fig. 29.8.

Prin utilizarea unui electrod rotativ solid, confecționat, de exemplu, din Pt, se pot elimina oscilațiile curentului de încărcare și poate fi mărită sensibilitatea. În general, proba titrată trebuie să fie în domeniul de la 10^{-3} la 10^{-5} M și, în condiții favorabile, este posibilă o acuratețe de 0,1%.

Forma curbei de titrare va depinde de reacție, dacă reactantul, titrantul sau produsul sînt electroactivi și de potențialul aplicat.

Sensorul de oxigen. Una dintre cele mai utilizate aplicații ale amperometriei este sensorul de oxigen sau electrodul de oxigen. Catodul, care este un electrod de platină sau de aur, este utilizat pentru măsurarea oxigenului dizolvat și operează pe principiul reglării vitezei de reducere catodică a oxigenului deasupra potențialului său de reducere. Cantitatea de oxigen dizolvat este determinată, după etalonare, cu ajutorul cantității de curent electric care trece între electrodul indicator și electrodul de referință (în general Ag=AgCl).

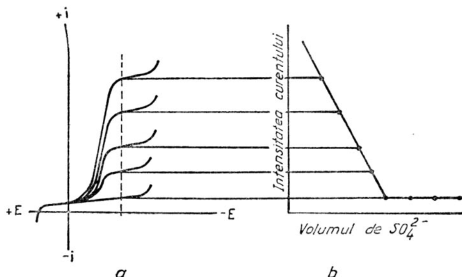


Fig. 29-8. Originea curbei de titrare amperometrică pentru titrarea Pb^{2+} cu SO_4^{2-}:

a — polarogramele pentru Pb^{2+} pe măsură ce se adaugă SO_4^{2-};
b — curba de titrare amperometrică.

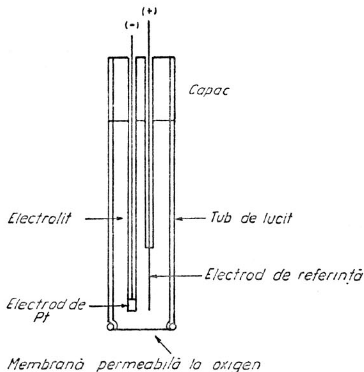


Fig. 29-9. Electrod tip Clark.

În fig. 29.9 este prezentată o schemă pentru un electrod de oxigen tipic. Acest electrod, cunoscut sub numele de electrod Clark, este utilizat în mod curent pentru controlarea oxigenului dizolvat în sistemele biologice. Electrodul indicator (Pt) și electrodul indicator Ag—AgCl sînt încastrați într-un tub de lucit al cărui capăt este acoperit cu o membrană permeabilă la oxigen. Deci, măsurătoarea se bazează numai pe difuzia oxigenului prin membrană. Membranele sînt confecționate din celofan, polietilenă sau nailon.

În cazul unei măsurări tipice, electrodul este introdus într-un conteiner etanș care conține proba de analizat. Atmosfera aflată deasupra soluției este expulzată prin împingerea electrodului în soluție. După aceea, între cei doi electrozi se inițiază un potențial și cantitatea de oxigen este înregistrată pe un contor.

29.7. ÎNTREBĂRI

1. Prin ce diferă polarografia de alte procedee electroanalitice?
2. Care sînt componentele unui polarograf simplu?
3. Cum este concepută o celulă polarografică?
4. Care sînt avantajele electrodului picător de mercur?
5. Descrieți unda polarografică.
6. Ce este potențialul de descompunere?
7. Cum se determină $E_{1/2}$?
8. Care sînt precauțiile care trebuie luate în polarografie?
9. Cum se realizează o analiză cantitativă prin polarografie?
10. Descrieți o titrare amperometrică.

29.8. PROBLEME

1* Datele de mai jos au fost obținute pentru o serie de soluții standard ale ionului de zinc. Care este concentrația unei soluții de zinc analizate, dacă curentul său de difuzie este de 10,2 μA?

$[Zn^{2+}]$ ($M \times 10^3$)	i_d (μA)	$[Zn^{2+}]$ ($M \times 10^3$)	i_d (μA)
0,00	2,6	0,80	16,8
0,20	6,7	1,00	20,5
0,40	12,9	1,20	24,6

2*. Polarograma unei soluții de cloramfenicol dă o valoare pentru i_d de 40,3 μA. În 10,0 ml din soluția originală se adaugă 5,00 ml de soluție de cloramfenicol standard (2,5 mg/ml). Această polarogramă dă un i_d=65,2 μA. Care este concentrația soluției analizate?

3* O soluție de clorhidrat de tiamină (100,0 ml)este tamponată și diluată la 100 ml cu o soluție tampon avînd *p*H-ul egal cu 11,5. Să se determine conținutul total de tiamină (în grame) din probă, folosind datele de mai jos.

Concentrația clorhidratului de tiamină (mg/ml)	i_d (μA)	Concentrația clorhidratului de tiamină (mg/ml)	i_d (μA)
0,40	32,0	1,20	95,8
0,60	49,2	1,60	130,0
0,90	75,0	proba necunoscută (după diluare)	63,2

4* O soluție de sulfat de streptomicină dă pentru i_d o valoare de 24,3 μ. O soluție standard conținînd 600 μg/ml dă un i_d=40,3μA. Care este concentrația probei analizate?

* Pentru problemele notate cu asterisc, răspunsurile sînt date la sfîrșitul cărții.

30.
TEHNICI EXPERIMENTALE

30.1. INTRODUCERE

Principalul scop al experiențelor de laborator prezentate în această carte este de a ne familiariza cu tehnicile necesare pentru realizarea cu succes a măsurătorilor cantitative și de a demonstra principiile discutate în aceste capitole. Experiențele necesită utilizarea unor tehnici de laborator de bază aplicate în multe domenii ale științei și tehnologiei. Prin urmare, cu ajutorul experiențelor de laborator se dezvoltă perspicacitatea, încrederea și se cîștigă o experiență practică.

Toate acestea reprezintă foloase prețioase pentru munca științifică din domeniul chimiei, pentru profesiile tehnologice sau în alte direcții ale științei.

Foarte important este să încercăm corelarea experiențelor de laborator cu principiul discutat. Acest lucru este important nu numai pentru înțelegerea experimentului realizat, dar și pentru dezvoltarea intelectuală. Gîndind și raționînd în mod logic se poate realiza importanța fiecărei părți din procedeul experimental și modul în care, fiecare dintre ele, contribuie la măsurarea rezultatului analizei. Munca în laborator nu trebuie privită nici ca urmărind rețetele dintr-o carte de bucate, nici ca o formă de automatizare.

În munca de laborator se fac și greșeli. Dacă ele se datorează tehnicii slabe sau lipsei de înțelegere a chimiei care stă la baza experienței, este foarte important să învățăm din aceste greșeli astfel încît să nu se mai repete. De asemenea, trebuie însușite o serie de deprinderi care se vor dovedi folositoare în munca de laborator.

1. Spațiul de lucru se va menține curat și neaglomerat. Curățați temeinic toate chimicalele împrăștiate și aruncați chimicalele numai conform instrucțiunilor conducătorului locului de muncă.

2. Pentru toate soluțiile, trebuie să se utilizeze numai apă distilată. Clătirea finală a echipamentului trebuie să se facă cu apă distilată. Sticlăria trebuie curățată utilizînd o soluție de săpun. Alte soluții de curățat, ca de exemplu KOH în soluție alcoolică sau soluție de acid sulfuric-bicromat de potasiu, trebuie să fie utilizate numai sub supravegherea instructorului.

3. Utilizați timpul petrecut în laborator în mod eficient. Procedeul experimental și principiile pe care se bazează experimentul trebuie să fie studiate înainte de a intra în laborator. Tot ce trebuie făcut trebuie organizat înainte și nu în timpul perioadei petrecute în laborator. Determinați cu anticipație unde este posibilă și unde nu este posibilă întreruperea procedeului. Nu toate experimentările pot fi efectuate în orele limitate petrecute în laborator, într-o zi.

4. În laborator este necesară colaborarea. Jocurile și glumele de prost gust nu își au locul aici.

5. Executați toate manipulările cu răbdare și atenție. Viteza de lucru se cîștigă o dată cu experiența și planificarea corespunzătoare. De obicei, încercarea de a lucra prea repede, față de experiența acumulată, va conduce

Tabelul 30.1. **Înregistrarea datelor experimentale în caietul de laborator**

Pagina din stînga conține calcule

Standardizarea

1. $\text{mg KHP} = \text{ml}_{NaOH} \times F_{NaOH} \times \text{raportul reacției} \times \text{KHP}$

$$445{,}0 = 21{,}58 \times F \times 1 \times 204{,}2$$

$$F_{NaOH} = 0{,}1010F$$

2. etc. + media
3.

Proba necunoscută

1. $$\%\,\text{KHP} = \frac{\text{ml}_{NaOH} \times F_{NaOH} + \text{raportul reacției} \times \text{KHP} \times 100}{\text{masa probei, mg}}$$

$$\%\,\text{KHP} = \frac{19{,}81 \times 0{,}1011 \times 1 \times 204{,}2 \times 100}{849{,}7}$$

$$\%\,\text{KHP} = 48{,}12\,\%$$

2. etc. + media
3.

De asemenea, aici se fac și calculele statistice

Pagina din dreapta conține date experimentale

Experimentul nr. 1

Determinarea ftalatului acid de potasiu (KHP) *dintr-o probă necunoscută*

Data începerii: 01.06.1988 Numărul probei necunoscute: **99**
Data terminării: 03.06.1988
Titrant: NaOH

Reacția $C_6H_4(CO_2H)(CO_2K) + NaOH \rightarrow C_6H_4(CO_2Na)(CO_2K) + H_2O$

Standardizarea titrantului

Determinări	1	2	3
masa fiolei + KHP	18,1462	17,7012	17,2411
masa fiolei + KHP − proba	17,7012	17,2411	16,8141
masa KHP pur	0,4450 g	0,4601 g	0,4270 g
Volumul de titrant	21,58 ml	22,22 ml	20,74 ml
F_{NaOH}	0,1010 F	0,1014 F	0,1008 F
	media	0,1011	(*Dacă este necesar se include tratamentul statistic*)

Proba necunoscută

Determinări	1	2	3
masă fiolei + necun.	19,4602	18,6115	17,7911
masa fiolei + necun. − proba	18,6115	17,7911	16,9244
masă KHP pur	0,8497 g	0,8204 g	0,8667 g
Volumul de titrant	19,81 ml	19,08 ml	20,25 ml
% KHP	48,12%	48,01%	48,22%
	media	48,12%	(*Dacă este necesar se include tratamentul statistic*)

la neatenții. Acestea pot conduce la rezultate necorespunzătoare și la accidente.

6. Căutați să gîndiți în conformitate cu conceptele de acuratețe (exactitate), precizie și eroare.

7. Folosiți-vă bunul simț, aplicat atît interpretării procedeului experimental, utilizării chimicalelor, cît și în relațiile cu celelalte persoane din laborator.

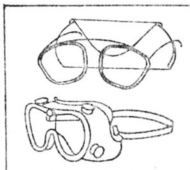
8. Caietul de note de laborator este foarte important deoarece în el se înregistrează rezultatele experimentale Dacă acesta este ținut la zi, în mod corespunzător este posibil ca, pentru o analiză, să se găsească datele originale și rezultatele cu minim de efort. În caiet trebuie menționate suficiente detalii astfel, încît, să fie posibilă urmărirea cursului analizei. Acest lucru devine prețios, mai ales cînd se suspectează prezența unei erori. Prin urmare, caietul de note trebuie să conțină toate datele, observațiile și concluziile înregistrate cu cerneală, într-un caiet cu pagini legate. (Niciodată nu trebuie să se folosească pagini de hîrtie libere). Toate datele trebuie înregistrate în timpul desfășurării experimentului și nu mai tîrziu. Nu lăsați înregistrarea observațiilor sau a altor date pe seama memoriei. Lucrările eronate nu trebuie șterse din caiet ci tăiate cu o linie, întrucît se poate întîmpla ca aceste date să fie folositoare. Tabelul 30.1 ilustrează un stil tipic pentru un caiet de note de laborator.

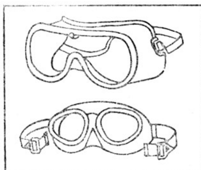
9. Fiți pregătiți în caz de pericol. Deși toate experimentele prezentate în acest text prezintă siguranță dacă sînt executate corect, se pot întîmpla și accidente. Nu provocați accidente din neglijența voastră. Localizați stingătoarele de incendiu și celelalte echipamente de urgență aflate în laborator. Fiți pregătiți să tratați arsuri provocate de obiecte fierbinți sau de acizi corozivi. În mod obișnuit, acestea din urmă necesită o spălare temeinică cu apă de la robinet sau sub duș. Tratamentul rapid este foarte important, mai ales dacă sînt implicați ochii. În fig. 30.1 sînt ilustrate mai multe dispozitive de siguranță pe care trebuie să știți să le folosiți.

În laborator trebuiesc urmate următoarele reguli de protecție și tehnica securității muncii:

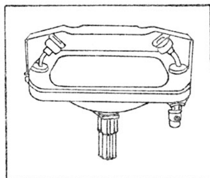
REGULI DE PROTECȚIE ȘI TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII

1. Purtați întotdeauna ochelari de protecție.
2. Glumele proaste sînt interzise.
3. În laborator nu se fumează, nu se mănîncă și nu se bea.
4. Întotdeauna adăugați acizi în apă, niciodată apă în acizi.
5. Astupați imediat sticlele și recipienții cu reactiv.
6. Nu puneți înapoi niciodată reactivii în vasele în care se păstrează.
7. Aruncați la locurile prevăzute reactivii neutilizați sau contaminați. Substanțele solide se aruncă în recipiente pentru reziduuri. Lichidele solubile în apă se aruncă la chiuvetă lăsînd să curgă apă în exces. Lichidele insolubile în apă trebuie să fie depozitate în recipiente speciale.
8. Lubrefiați întotdeauna țevile de sticlă, termometrele sau pîlniile înainte de a le introduce într-un dop. Înfășurați întotdeauna un șervet în jurul lor cînd le introduceți. Țineți mîinile împreună.
9. Fiți foarte prudenți și circumspecți cînd încercați mirosul unor substanțe.

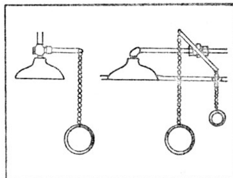




Ochelari de protecție



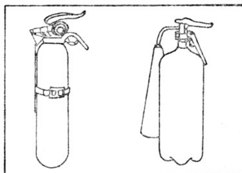
Spălător pentru ochi și pentru față



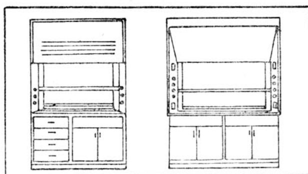
Dușuri



Sticle pentru spălatul ochilor



Stingătoare de incendiu



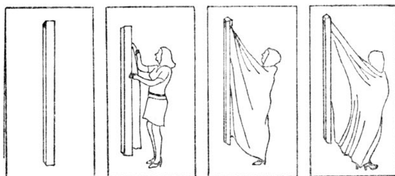


Fig. 30-1. Echipamente de protecţie. Trebuie să se cunoască modul de utilizare şi locul unde sînt depozitate.

10. Nu îndreptaţi niciodată partea deschisă a unei eprubete sau a unui balon spre voi înşivă sau spre altă persoană.

11. Utilizaţi o pipetă cu bulb pentru orice altă soluţie în afară de apă sau soluţii diluate de sare.

12. Utilizaţi întotdeauna hotele cînd se degajă fum iritant sau otrăvitor.

13. Nu lăsaţi nesupravegheată niciodată o experienţă în timp ce se efectuează o operaţiune de încălzire sau cînd reacţia are loc rapid.

14. Echipamentul necorespunzător şi expedientele reprezintă primul pas spre un accident.

15. Sub nici o formă nu este permisă efectuarea unor experienţe neautorizate şi nesupravegheate.

16. Nu purtaţi îmbrăcăminte largă care poate intra în contact cu substanţele sau într-o flacără deschisă.

17. În laborator nu se poartă pantofi decupaţi, sandale şi nu se stă cu picioarele goale.

18. Nu purtaţi niciodată în laborator lentile de contact, chiar sub ochelarii de protecţie. Substanţele chimice iritante pot pătrunde sub lentilele de contact provocînd ochilor leziuni irecuperabile.

19. Dacă aveţi părul lung, în laborator purtaţi-l strîns pentru a-l feri de flacără.

20. Anunţaţi imediat conducătorului locului de muncă orice accident, chiar minor.

21. ÎN ORICE MOMENT GÎNDIŢI-VĂ LA CEEA CE FACEŢI!

30.2. MASA, GREUTATEA ŞI PROCEDEE DE CÎNTĂRIRE

Masa este o proprietate intrinsecă a materiei fiind constantă în tot universul. Spre deosebire de aceasta, greutatea este forța cu care sînt atrase spre Pămînt (sau spre o altă planetă) corpurile aflate în cîmpul său gravitațional. Greutatea unui obiect poate prezenta uşoare variații în diferite locuri de pe Pămînt.

Unul din cele mai importante instrumente folosite în analizele cantitative este balanța analitică. Cu ajutorul ei sînt comparate obiecte de masă necunoscută cu obiecte de masă cunoscută atîta timp cît diferența între acestea este mai mică decît limitele de detectare ale balanței.

Întrucît balanța analitică compară o masă necunoscută cu o masă cunoscută sub acțiunea aceleiaşi forțe gravitaționale, schimbarea locului geografic sau modificarea atracției gravitaționale nu vor afecta valoarea determinată. De aceea, cînd se lucrează cu balanța analitică, în mod obişnuit se foloseşte atît termenul de „masă" cît şi cel de „greutate".

Balanța analitică. În majoritatea aplicațiilor analitice este suficientă o balanță cu o sarcină maximă de 100—200 g avînd capacitatea să cîntărească un obiect cu o exactitate de $\pm 0,1$ mg. Majoritatea balanțelor folosite astăzi în laboratoarele de chimie analitică sînt de tipul cu un singur platan şi sînt concepute pentru cîntăriri prin metoda substituției.

Acest tip de balanță este ilustrat în fig. 30.2.

Balanța cu un singur platan este prevăzută cu greutăți, în domeniul de la 0,1 g pînă la un total de 200 g suspendate de aceeaşi parte a reazemului

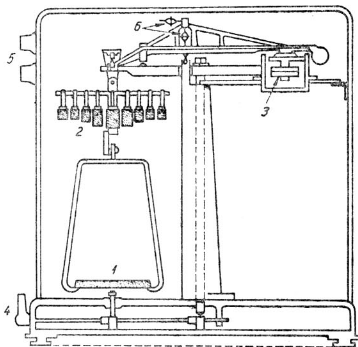


Fig. 30-2. Balanța analitică cu un singur platan: *1* — platanul balanței; *2* — greutățile balanței; *3* — greutățile de amortizare; *4* — pîrghia de deblocare a platanului; *5* — sistem de punere la punct (de reglare) a greutății; *6* — reglaj fin.

ca şi platanul. Pe partea opusă a braţului se află o contragreutate. Atunci cînd pe platan se plasează un obiect, instrumentul înregistrează o poziţie de dezechilibru. Pentru a reveni la poziţia de echilibru, de pe braţ, se mută greutăţile din partea platanului pînă cînd suma greutăţilor este mai mică cu pînă la 0,1 g faţă de greutatea obiectului cîntărit, balanţa rămînînd în continuare dezechilibrată. Se lasă apoi ca braţul să-şi găsească poziţia de repaos. Aceasta se întîmplă rapid datorită unei puternice amortizări a mişcării de balansare. Trebuie scos în evidenţă faptul că, întotdeauna, balanţa se află sub o sarcină constantă şi, în consecinţă, operează cu o sensibilitate constantă.

Greutăţile îndepărtate sînt indicate printr-o serie de cifre, care apar pe un cadran în partea frontală a balanţei. Deviaţia braţului, care indică pînă la 100 mg, include şi un vernier, care permite măsurători pînă la 0,1 mg. Citirea deviaţiei braţului este simplificată prin proiecţia scalei sale, care este mărită, pe un mic ecran. În acest mod, cadranul gradat indică greutăţile în domeniul 0,1—200 g, deviaţia braţului în domeniul 0,001—0,100 g şi vernierul în domeniul 0,0001—0,001 g.

Protecţia lamei cuţitului şi a braţului este realizată cu ajutorul unui buton de blocare cu trei poziţii. Într-una din poziţii platanul este complet blocat, în cea de a doua este parţial deblocat, iar în cea de a treia este deblocat complet. Poziţia parţial deblocat este utilizată atunci cînd se caută domeniul de greutate în care se află obiectul cîntărit.

Faţă de balanţa cu braţe egale cu două platane, balanţa cu un singur platan are trei avantaje majore:

1. Cîntărirea se efectuează mai rapid.
2. Sensibilitatea este constantă pe tot domeniul de cîntărire.
3. Nu este nevoie de un set de greutăţi separat, deoarece greutăţile balanţei nu sînt atinse niciodată.

Sensibilitatea unei balanţe analitice este definită drept mărimea deviaţiei produse de o unitate de greutate. Sensibilitatea depinde de o serie de factori constructivi:

1. Sensibilitatea este direct proporţională cu lungimea braţului; deci cu cît braţul are o lungime mai mare, sensibilitatea creşte.
2. Sensibilitatea este invers proporţională cu masa sistemului (braţ, platane şi sarcină), creşterea acestei mase reduce sensibilitatea. Din acest motiv, pentru construcţia balanţei, se folosesc materiale uşoare (Mg, aliaje Mg-Al).
3. Sensibilitatea este invers proporţională cu distanţa dintre punctul de suport şi centrul gravitaţional al sistemului oscilant; mărirea acestei distanţe micşorează sensibilitatea.
4. Pe cît posibil, toate părţile aflate în mişcare trebuie să aibă frecări cît se poate de mici; creşterea frecării conduce la o micşorare a sensibilităţii.

Balanţele disponibile, în mai multe variante, sînt concepute pentru a realiza un compromis între aceste efecte. În afară de balanţa cu un singur platan descrisă anterior, se pot procura balanţe şi mai sensibile, care pot fi utilizate pentru cîntăriri de pînă la 0,01 mg, precum şi balanţe capabile să cîntărească cu exactitate probe foarte mari.

Erori de cîntărire. La utilizarea balanţei analitice există cinci surse principale de erori.

Balanţa defectă. Sînt posibile erori care apar datorită modului de construcţie al balanţei sau modului de lucru cu greutăţile. În cazul balanţei cu

un singur platan, la care părțile active sînt închise, acest tip de erori sînt greu de depistat, exceptînd faptul cînd sînt destul de mari. În practică, etalonarea și sensibilitatea balanței analitice trebuie să fie controlate periodic. Pot apare defecțiuni și ca urmare a coroziunii, știrbirii lamei cuțitelor, prafului, precum și erori de amortizare magnetică.

Efectele statice. Balanței îi poate fi conferită o sarcină statică de la operator sau de la obiectul plasat de platan. Dacă balanța devine încărcată, efectul net este o forță aplicată platanului și, în consecință, greutatea va fi eronată. Acest tip de eroare este caracteristic, în special, pentru balanțele de tip semimicro și micro cu brațe egale.

Efectele temperaturii. Dacă în carcasa balanței există un gradient de temperatură vor fi prezenți și curenți de convecție. Aceștia vor da naștere unor curenți de aer, care vor acționa asupra platanului provocînd erori de cîntărire. Dacă gradientul de temperatură este suficient de mare, datorită dilatării se poate modifica lungimea brațului (de la reazem spre fiecare capăt) conducînd, de asemenea, la o eroare în cîntărire. Din acest motiv, nu se vor cîntări niciodată obiecte fierbinți. Balanța trebuie să fie protejată de sursele de căldură și de curenții de aer. De asemenea, trebuie să fie amplasată astfel încît lumina soarelui să nu cadă niciodată direct asupra ei.

Efectele portanței. Atunci cînd un obiect este amplasat pe platanul balanței, forța netă care acționează asupra platanului pentru a-l coborî se datorează masei obiectului minus forța cauzată de portanța aerului asupra obiectului. Același lucru poate fi afirmat și pentru greutățile care sînt plasate pe platan. La echilibru

$$m_o = m_g + (\text{portanța}_o - \text{portanța}_g) \qquad (30.1)$$

în care m este masa, iar indicii o și g se referă la obiectul cîntărit și respectiv la greutatea de pe platan. În consecință, greutatea reală a unui obiect nu este egală cu greutatea lui în aer, decît atunci cînd portanțele din relația (30-1) se întîmplă să fie egale. Diferența de portanță este denumită corecția de portanță și ținînd seama de ea vom obține greutatea reală a obiectului, în vid. Corecțiile de portanță sînt foarte mici și sînt necesare numai cînd este nevoie de cîntăriri exacte. În majoritatea cazurilor corecția este neglijabilă, exceptînd situația cînd densitățile obiectului cîntărit și ale greutăților diferă în mod semnificativ.

Erori datorate modului de lucru. Acest tip de erori sînt cele mai grave și mai frecvente, dar sînt și cel mai ușor de controlat și corectat. În general, ele apar ca rezultat al lipsei de atenție și a manipulării necorespunzătoare a balanței. Cele mai grave sînt acelea care conduc la stricăciuni permanente ale balanței. De exemplu, împrăștierea chimicalelor poate duce la corodarea platanului sau a altor părți ale balanței. Șocurile bruște, adăugarea sau înlăturarea greutăților sau a probei de pe platan în timp ce acesta este suspendat, pot conduce la deteriorarea muchiei cuțitelor balanței. Acest tip de eroare va influența permanent exactitatea și sensibilitatea balanței. Alte erori datorate modului de lucru ca, de exemplu, citirea greșită a greutății pe scală, împrăștierea probelor cîntărite și mînuirea necorespunzătoare a obiectului în timpul procesului de cîntărire sînt mult mai evidente și nu este nevoie să fie luate în discuție în amănunt.

Contaminarea cu volatile. Adeseori, în timpul procesului de cîntărire obiectele își modifică greutatea. Pentru aceasta, cauza cea mai întîlnită este absorbția H_2O sau CO_2 din atmosferă. Chiar și containerul în care este păstrată proba poate provoca o acțiune de acest fel. În mod obișnuit, contami-

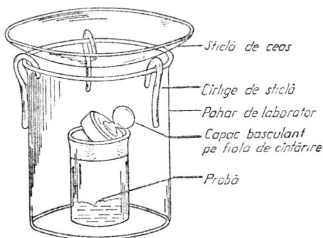


Fig. 30-3. Metodă de protejare a unei probe în timpul uscării în cuptor.

narea cu volatile este minimalizată prin tehnicile de cîntărire şi prin amplasarea balanţei. De exemplu, balanţa poate fi păstrată într-o cameră cu umiditate scăzută şi temperatură controlată sau într-o cutie uscată. Adeseori, în carcasa balanţei se introduce o bucăţică dintr-o substanţă sicativă.

În mod frecvent, o probă poate să conţină mici cantităţi de apă care trebuie îndepărtate, dacă este nevoie de greutatea probei uscate. În acest caz, proba este uscată într-un cuptor la o temperatură suficient de ridicată pentru a îndepărta apa, dar nu atît de mare încît să provoace descompunerea probei. În fig. 30.3 este prezentată o tehnică de protejare a probei; în timpul uscării în cuptor, faţă de praful şi gunoaiele care pot să cadă, în mod accidental, în fiola de cîntărire. De altfel, paharul de laborator este mai uşor de mînuit, cu un cleşte, decît fiola de cîntărire. Înainte de cîntărire proba şi containerul său sînt răcite pînă la temperatura camerei, într-un exicator.

Cîntărirea probei. În cazul analizelor cantitative de rutină sînt necesare, aproape întotdeauna, probe cîntărite în acelaşi mod. Pentru a afla greutatea probelor se folosesc două metode generale. Prima metodă este cunoscută sub numele de cîntărire prin diferenţă. În acest caz se cîntăreşte proba întreagă, aflată în mod obişnuit într-o fiolă de cîntărire. După aceea, fiola de cîntărire este luată de pe platanul balanţei, se ia cu o spatulă o probă şi se transferă în alt container. Fiola de cîntărire este recîntărită şi greutatea probei se află prin diferenţă. Această metodă poate fi repetată pentru probe suplimentare. Pe spatulă nu trebuie să rămînă nici o particulă din probă. Dacă este nevoie de un număr n de porţii cîntărite, vor fi necesare numai $n+1$ cîntăriri.

A doua metodă foloseşte cîntărirea probei direct pe platanul balanţei. Pentru a preveni coroziunea platanului balanţei, proba este depusă pe o hîrtie pentru cîntărit sau pe o sticlă de ceas. Odată ce este cîntărită, proba este transferată în alt vas. În cazul cîntăririi directe, pentru un număr n de porţii cîntărite sînt necesare $2n$ cîntăriri.

În fig. 30.4 *a* este prezentată o tehnică obişnuită de transferare a fiolelor de cîntărire. Altă metodă constă în utilizarea unei bucăţi de piele de căprioară. Metoda arătată în fig. 30.4 *a*, folosind o bandă de hîrtie are principalul avantaj de a fi simplă, fără a introduce erori de manipulare. Atunci cînd se utilizează o balanţă analitică, obiectul cîntărit sau containerul probei *nu trebuie* manipulat niciodată direct cu mîna goală în timpul procesului de cîntărire. Cîntărirea lichidelor este ceva mai dificilă. O metodă utilă constă

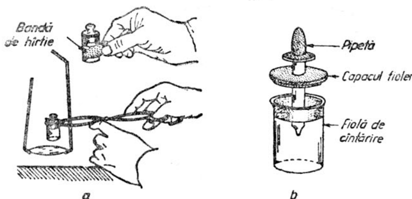


Fig. 30-4. Metode de cîntărire:
a — metode folosite pentru transferul fiolelor de cîntărire; *b* — fiolă de cîntărire modificată pentru probe lichide.

în utilizarea unei mici fiole, așa cum se arată în fig. 30.4 *b*. După ce se înregistrează greutatea sa, fiola este scoasă din balanță, se transferă în ea cîteva picături din probă, cu ajutorul pipetei și, apoi, se recîntărește întregul sistem.

Nu este necesar să se repete operațiunea pînă cînd se transferă exact cantitatea dorită. În practică, cu ajutorul experienței, pot fi luate porțiuni de probă aproximativ apropiate de cantitatea de probă dorită. Este bine de reținut că, cu cît crește numărul de transferări, cu atît crește șansa apariției erorilor. Acest fapt are o importanță deosebită, mai ales atunci cînd se utilizează cîntărirea prin diferență.

30.3. METODELE VOLUMETRICE

Pentru măsurarea volumelor, în laborator se folosește sticlăria volumetrică. Exactitatea măsurătorii depinde de etalonarea fiecărei categorii din sticlăria de laborator. Paharele de laborator, baloanele și cilindri gradați au o exactitate mică, pe cînd baloanele cotate, pipetele și biuretele au o exactitate ridicată.

Baloanele cotate sînt etalonate pentru a conține un volum definit, la o anumită temperatură, de la 1 ml la cîțiva litri. Ele sînt utilizate la prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută. De exemplu, dacă într-un balon cotat de 1,000 litri se introduce 1,000 g dintr-o substanță și aceasta este dizolvată, concentrația finală a soluției va fi 1,000 g/litru (sau de 1,000 mg/ml). În cazul analizelor cantitative, concentrația se exprimă în diverse moduri (vezi cap. 3).

Pipetele și biuretele sînt etalonate pentru a distribui un volum oarecare de lichid (de la un marcaj la altul sau pînă la orificiu) prin curgere gravitațională la o anumită temperatură. Pipetele sînt de două tipuri: pentru a distribui un volum fix (pipete volumetrice sau de transfer) sau volume variabile (pipete gradate). În general, pipetele volumetrice sînt realizate în diverse mărimi de la 0,100 la 100,0 ml. Există, de asemenea și mărimi mai mici (micropipete), dar ele diferă constructiv de macropipete.

Biureta are ca principal scop distribuirea unor fracțiuni volumice dintr-o soluție de concentrație cunoscută sau a unui volum dintr-o soluție de concen-

trație cunoscută care reacționează stoechiometric cu alt reactiv. Biuretele sînt gradate, avînd capacități de la 1,00 la 100,0 ml, modul de gradare variind în funcție de volumul lor. De exemplu, pe o microbiuretă de 5,000 ml se pot face citiri de ±0,002 ml, în timp ce pe o biuretă de 100,0 ml, numai de ±0,02 ml.

Sticlăria de laborator este etalonată pentru apă (dacă nu se specifică altfel), pentru soluții apoase diluate și pentru o anumită temperatură (uzual 20°C).

În afară de acestea, se pot folosi și alte dispozitive volumetrice. Pentru distribuirea gazelor, lichidelor sau soluțiilor pot fi folosite seringile, atît pentru micronivele (cu capacități foarte mici, de pînă la 0,10 μl), cît și pentru macronivele. Pe același principiu se pot folosi și dispozitive derivate din seringi. În acest caz, soluția este împinsă din rezervor prin deplasarea unui piston, volumul distribuit fiind citit pe un cadran care înregistrează deplasarea pistonului. Aceste dispozitive pot fi folosite, de asemenea, pentru micro și macronivele. Există și cîteva tipuri de biurete automate. Cea mai importantă parte a lor este motorul, deoarece acesta trebuie să împingă pistonul cu o viteză exactă, cunoscută și reproductibilă. Întrucît biuretele sînt dispozitive de bază pentru analizele cantitative, s-a depus multă muncă și talent pentru dezvoltarea lor, atît din punct de vedere constructiv, cît și al etalonării, exactității, ușurinței în manipulare și flexibilității lor, astfel, încît, să poată fi folosite atît în cazul reacțiilor chimice obișnuite, cît și în scopuri speciale.

30.4. OPERAȚIUNI DE LABORATOR

Un procedeu complet, folosit în analiza cantitativă, constă din cîteva operațiuni și tehnici separate. Multe dintre acestea sînt întîlnite în mod frecvent și pot fi considerate a fi comune în munca de laborator. Adeseori, succesul muncii depuse în laborator atîrnă de capacitatea de a executa aceste etape în mod eficient și îngrijit. Îndemînarea necesară se cîștigă odată cu practica. Totuși, acest nivel poate fi atins mai repede executînd toate aceste operații corect, de la început. În continuare, vor fi luate în discuție aceste operațiuni de laborator obișnuite și aparatura utilizată pentru analizele cantitative.

Filtrarea. Scopul filtrării constă în separarea unei faze solide din soluția cu care este în contact (soluția mamă). Tehnica de filtrare aleasă este determinată de mărimea particulelor filtrate, reactivitatea chimică a particulelor și de scopul filtrării (dacă este o filtrare cantitativă sau nu). Cea mai comună tehnică folosită, constă în colectarea părții solide pe hîrtia de filtru. Solidul poate fi, de asemenea, colectat și pe plăci de sticlă fritată, azbest sau membrane.

Hîrtiile de filtru folosite au diferite porozități, alegerea făcîndu-se în funcție de mărimea particulelor filtrate. Hîrtia de filtru procurată este reproductibilă, trebuind să fie urmate recomandările făcute de producător pentru folosirea sa.

În fig. 30.5 este prezentat transferul soluției și al precipitatului în cazul unui montaj realizat pentru filtrarea prin hîrtie de filtru.

Dacă se urmărește greutatea precipitatului filtrat (de exemplu în cazul unei metode de analiză gravimetrică de precipitare), greutatea hîrtiei de filtru trebuie să fie eliminată. În acest scop, se utilizează o hîrtie de filtru care

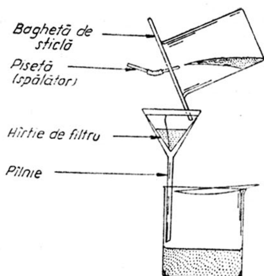


Fig. 30-5. Transferul soluției și al precipitatului pentru filtrare.

nu lasă cenușă — atunci cînd hîrtia este arsă, din ea nu trebuie să rămînă nici un reziduu care să fie detectat de balanță).

Procedeul uzual constă în înfășurarea cu atenție a hîrtiei de filtru conținînd precipitatul (după terminarea completă a filtrării) și plasarea sa într-un creuzet adus, în prealabil, la greutate constantă. În majoritatea cazurilor se folosește un creuzet de porțelan; alte creuzete sînt confecționate din silice sau din platină. Inițial uscarea se face la o temperatură scăzută, pînă cînd hîrtia este uscată. Apoi, temperatura este mărită pînă cînd hîrtia se carbonizează. După aceea, se folosește o temperatură mai înaltă pentru a se realiza combustia completă a reziduurilor carbonice, lăsînd în creuzet numai precipitatul. Întregul proces poate fi realizat folosind arzătoare (Bunsen sau Meeker) sau cuptoare cu muflă; metoda de combustie aleasă fiind determi nată de temperatura la care poate fi expus precipitatul. În fig. 30.6 se ilustrează calcinarea unei hîrtii de filtru pe un arzător Meeker.

Hîrtia de filtru nu poate fi utilizată în toate cazurile. De exemplu, precipitatul poate reacționa cu celuloza sau nu este stabil la temperatura necesară pentru calcinarea hîrtiei. În aceste cazuri se utilizează creuzetele filtrante ilustrate în fig. 30.7.

În creuzetul (*a*) discul poros este realizat din frită poroasă de sticlă. În fig. 30.7 *b*, este prezentat un creuzet tip Gooch cu disc de porțelan perforat (cu găuri mari) peste care se plasează azbest sau altă substanță filtrantă. Amîndouă tipurile de creuzete filtrante pot fi aduse la greutate constantă, deși această operațiune este mai dificilă în cazul creuzetelor tip Gooch.

Acesta este unul din motivele pentru care creuzetele Gooch nu sînt utilizate frecvent în procedeele moderne de analiză cantitativă (vezi cap. 7).

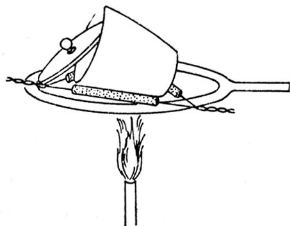

Fig. 30-6. Calcinarea unui precipitat filtrat într-un creuzet de porțelan pe un arzător tip Melker.





Fig. 30-7. Creuzete filtrante:
a — creuzet cu disc poros din sticlă;
b — creuzet cu disc perforat din porțelan (creuzet tip Gooch).

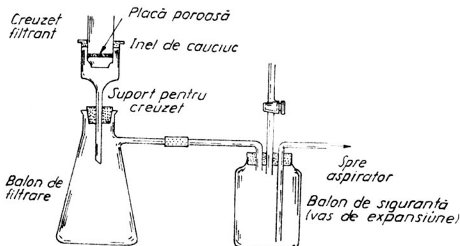


Fig. 30-8. Filtrarea cu trompă de vid.

În ultimul timp s-au realizat membrane filtrante. În principal, ele își găsesc aplicații, ca dispozitive de filtrare, în separări și mai puțin în analizele gravimetrice. Cu ajutorul lor pot fi filtrate praful din aer, proteinele cu masă moleculară mare sau alte molecule mari. Membranele sînt de fapt site microporoase, de o uniformitate remarcabilă, cu milioane de pori per centimetru pătrat de arie a suprafeței. Producătorii pot realiza membrane sintetice cu pori de diferite mărimi, garantîndu-se faptul că toți porii au exact aceeași mărime. De exemplu, există membrane cu mărimea porilor de 0,025 micrometri (μm) cu o toleranță de $\pm$0,003 μm.

Procedeul de filtrare gravitațională este adeseori destul de lent. Pentru a grăbi filtrarea, lichidul poate fi forțat să treacă prin filtru fiind supus unei forțe de sucțiune. În acest scop, cea mai folosită sursă de vidare este trompa de vid cu aspirație de apă, montajul folosit pentru filtrare fiind ilustrat în fig. 30.8. Pentru filtrări foarte dificile, se poate folosi o pompă de vid.

Uscarea. Păstrarea probelor pentru o perioadă mai îndelungată se face într-un exicator, care are o atmosferă lipsită de vapori de apă. În mod frecvent, înainte de cîntărire, probele sînt păstrate pentru răcire, în exicator. În mod uzual, exicatorul este confecționat din sticlă sau din aluminiu, are un spațiu care poate fi umplut cu substanța sicativă și poate fi prevăzut cu un orificiu pentru golire. Sicativul este un compus care are o mare afinitate pentru apă și o înaltă capacitate de absorbție a apei. Datorită acestor proprietăți, în exicator atmosfera se menține uscată. Deschiderile repetate ale exicatorului vor introduce, în mod evident, vapori de apă înăuntru. În consecință, sicativul trebuie să absoarbă apa foarte repede și să aibă o afinitate mult mai mare decît proba depozitată. În fig. 30.9 este prezentat un exicator tipic, conținînd o probă aflată într-un creuzet.

În tabelul 30.2 se prezintă o serie de sicativi obișnuiți, în ordinea eficacității lor. Datorită reactivității lor chimice, trebuie să fie clar că, o parte dintre aceștia nu trebuie să fie utilizați într-un exicator confecționat din aluminiu.

În exicator, proba trebuie introdusă cu multă grijă. Dacă în exicator se introduce un obiect foarte fierbinte (de exemplu, o probă aflată într-o fiolă sau într-un creuzet deschis) și capacul este închis etanș, pe măsură ce obiectul se răcește, în interiorul exicatorului, se formează un vid parțial.

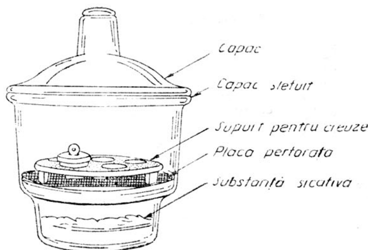


Fig. 30-9. Exicator.

Tabelul 30.2. **Sicativi**

Denumirea	Formula	Apa reziduală, în mg/litru de aer după uscare la 25°C
Clorură de calciu (granule)	$CaCl_2$	0,14–0,25
Oxid de calciu	CaO	0,2
Hidroxid de sodiu (topit)	$NaOH$	0,16
Oxid de magneziu	MgO	0,008
Sulfat de calciu (anhidru)	$CaSO_4$	0,005
Acid sulfuric (concentrat)	H_2SO_4 (95–100 %)	0,003–0,3
Silicagel	$(SiO_2)_x$	(~0,001)
Perclorat de magneziu (anhidru)	$Mg(ClO_4)_2$	0,0005
Pentoxid de fosfor	P_2O_5	< 0,000025

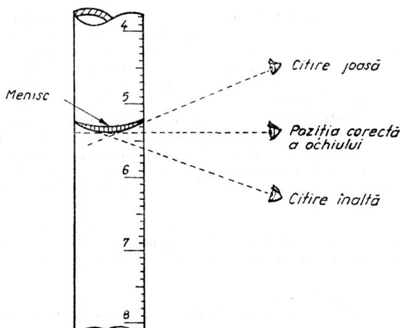


Fig. 30-10. Metodă pentru citirea meniscului.

După aceea, cînd se deschide exicatorul, aerul va pătrunde înăuntru cu violență, împrăștiind proba. De aceea, obiectele fierbinți trebuie să fie răcite în aer, timp de 30—60 secunde, înainte de a fi introduse în exicator.

Măsurarea volumelor. Utilizarea adecvată a sticlăriei volumetrice necesită o interpretare corectă a nivelului de lichid față de gradațiile marcate pe sticlărie. În toate cazurile, citirea trebuie făcută pentru partea de jos a meniscului (punctul cel mai scăzut al nivelului soluției). Acest lucru este dificil numai atunci cînd soluția este intens colorată. Adeseori, citirea corectă este ajutată ținînd în spatele meniscului o bucată de hîrtie sau de carton alb. De asemenea, în momentul citirii, ochiul observatorului trebuie să fie la același nivel ca și meniscul. Tehnica generală de citire a meniscului este arătată în fig. 30.10.

Baloanele cotate sînt utilizate pentru prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută. Prin urmare, transferul unei mase cunoscute de solut în balonul cotat trebuie să se facă fără pierderi. În acest scop se folosesc două tehnici. În primul caz, proba cîntărită este transferată, direct, în balonul cotat, cu ajutorul unei pîlnii pentru materiale pulverulente (o pîlnie foarte scurtă, cu picior lung). Se adaugă o cantitate de solvent și se agită soluția pînă cînd solutul este dizolvat. După aceea, se completează cu solvent pînă la marcajul balonului cotat, ultimii mililitri fiind adăugați cu foarte multă atenție.

În cel de al doilea caz, solutul este transferat într-un pahar de laborator și dizolvat cu solvent (într-o cantitate mai mică decît capacitatea balonului cotat). Soluția este apoi transferată complet și cu foarte mare atenție, în balonul cotat. După aceea se adaugă solvent pentru a completa diluția la volumul cunoscut.

În amîndouă cazurile, trebuie ca solutul să fie complet dizolvat înainte de a se realiza diluția finală. După completarea diluției, balonul cotat este astupat cu un dop și se completează amestecarea prin răsturnarea balonului cotat de cel puțin cinci ori, dopul fiind asigurat prin apăsare cu degetul mare.

În cazul umplerii și golirii pipetelor, procedeul adoptat trebuie să asigure un transfer complet al unei cantități de soluție sau de solvent care corespunde etalonării pipetei. În mod uzual, pipeta este clătită cu o cantitate mică din proba pipetată. Dacă, în urma spălării cu apă, pipeta este umedă, trebuie să se execute cîteva clătiri cu cantități mici de probă. În acest mod, tot peretele interior al pipetei este umezit cu soluția de probă.

Prin observarea scurgerii soluției din pipetă se poate constata dacă pipeta este curată sau nu. Dacă lichidul tinde să formeze mărgele, pipeta este murdară și trebuie curățată.

Pentru umplerea pipetei se folosește următoarea tehnică de lucru. Soluția este trasă în pipetă pînă la un nivel cu 2—3 centimetri (cm) peste marcajul de etalonare. Se scoate pipeta din soluție și se șterge bine orificiul cu o bucată de pînză sau hîrtie de filtru. După aceea, menținînd pipeta în poziție verticală, se evacuează încet lichidul din pipetă pînă cînd meniscul ajunge în dreptul marcajului de etalonare.

Evacuarea fracțiunii de lichid măsurate din pipetă trebuie făcută rapid, prin cădere liberă și menținînd pipeta în poziție verticală (fig. 30.11). Cînd nivelul lichidului ajunge la duza pipetei, vîrful pipetei se lipește de marginea recipientului timp de 4—5 secunde. Nu trebuie să se sufle în pipetă decît în cazul în care pipeta este etalonată pentru acest procedeu.

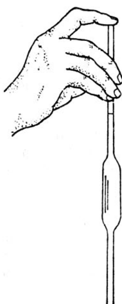


Fig. 30-11. Manipularea unei pipete în poziție verticală.

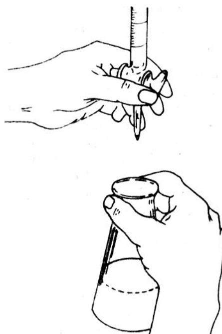


Fig. 30-12. Metodă pentru manipularea ventilului biuretei.

Soluția poate fi trasă în pipetă cu gura sau cu ajutorul unui bulb de aspirație. Acesta din urmă trebuie să fie utilizat întotdeauna cînd soluția este corozivă, toxică sau puternic volatilă; de fapt, ca regulă generală, ar trebui să se folosească întotdeauna bulbul de aspirație.

Evacuarea soluției dintr-o biuretă este determinată adeseori de procedeul experimental. În mod uzual, robinetul este deschis astfel, încît, să se obțină evacuarea cea mai rapidă. Totuși, curgerea este oprită înainte de a fi evacuați ultimii mililitri din volumul necesar a fi transferat, iar cantitatea rămasă se adaugă încet și cu mare atenție. În cazul unui procedeu de titrare, o mînă este folosită pentru agitarea vasului de titrare, prin rotație iar cealaltă este folosită pentru a controla debitul robinetului (vezi fig. 30.12). Vîrful biuretei trebuie să fie deasupra soluției din vasul de titrare. În cazul în care vîrful biuretei este în soluție, se poate utiliza o sticlă de spălare pentru a clăti titrantul care se colectează la vîrful biuretei.

Înainte de utilizare, biureta trebuie să fie clătită cu titrant. Biureta trebuie menținută în poziție verticală și scurgerea lichidului nu trebuie să lase picături de titrant pe peretele interior de sticlă al biuretei. Dacă se observă acest lucru, biureta este murdară și trebuie curățată înainte de a fi folosită.

30.5. REPREZENTĂRI GRAFICE

Pentru prelucrarea datelor experimentale în, chimia analitică se folosesc, în mod obișnuit, două tipuri de grafice: curbele de etalonare și curbele de titrare.

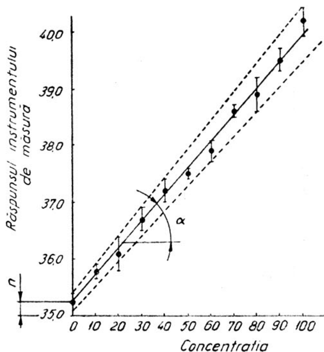


Fig. 30-13. Curbă de etalonare analitică.

O curbă de etalonare reprezintă, în mod uzual, o corelație grafică între răspunsul instrumentului și concentrație. În fig. 30.13 este ilustrată o curbă de etalonare tipică. În mod frecvent, reprezentarea grafică nu este liniară și poate acoperi un domeniu larg de concentrație sau de răspuns al aparatului. În aceste cazuri, datele pot fi exprimate în log sau chiar sub formă de logaritmi negativi (—log).

Punctele experimentale reale sînt arătate în fig. 30.13. Dacă, între date corelația este liniară, se trasează o dreaptă care să fie cît mai apropiată față de toate punctele. În mod uzual, la trasarea dreptei, pentru a stabili cea mai bună apropiere, se ia în considerație și o eroare asociată cu fiecare punct. Un tratament statistic convenabil, care poate fi realizat fie manual, fie mai ușor cu ajutorul calculatorului este de a aranja datele folosind metoda „pătratelor minime".

Concentrația unei substanțe necunoscute este stabilită prin tratarea substanței analizate în același mod ca și standardele care au fost utilizate pentru prepararea curbei de etalonare. Atunci cînd a fost determinat răspunsul instrumental pentru substanța analizată, concentrația sa poate fi citită direct din curba de etalonare (vezi fig. 30.13).

Relațiile grafice liniare furnizează adeseori și multe informații utile pentru sistem. Ecuația dreptei din figura 30.14 are forma generală:

$$y = mx + n$$

în care: $m = \text{tg}\,\alpha$ este coeficientul unghiular sau panta dreptei, n este ordonata la origine a dreptei, iar y și x sînt ordonata și, respectiv, abscisa. În funcție de forma exactă a ecuației, valorile lui m și n pot fi informații utile.

De exemplu, termenul n poate fi proporțional cu constanta de echilibru, iar termenul m ar putea fi proporțional cu stoechiometria reacției.

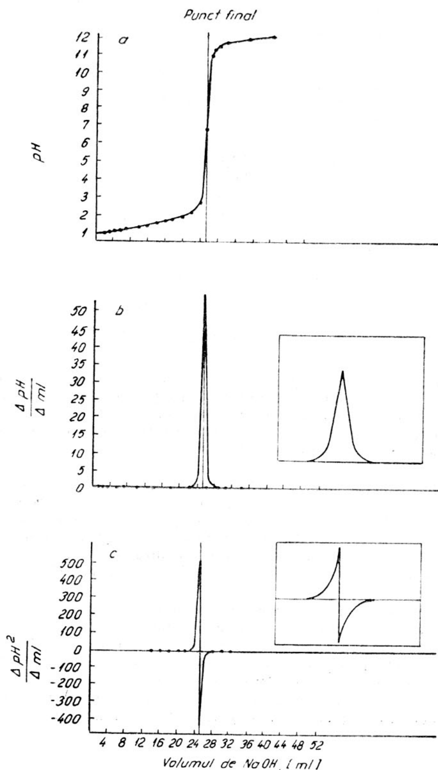
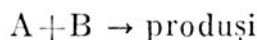


Fig. 30-14. Interpretarea datelor de titrare:
a — curbă de titrare; *b* — derivata întîia a curbei de titrare;
c — derivata a doua a curbei de titrare.

Valoarea lui n se determină, evident, foarte ușor. Pentru aflarea valorii lui m, se folosește următoarea relație:



$$m = \text{panta} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Pentru y și x valorile se iau prin citirea lor de pe dreaptă și nu utilizînd punctele experimentale reale.

Trasarea curbelor de titrare este un procedeu comun în cadrul metodelor analitice volumetrice. În mod obișnuit, curba de titrare, care reprezintă graficul modificării unei proprietăți a soluției în funcție de cantitatea de titrant adăugată, are forma de „S". În fig. 30.14 a se prezintă o curbă de titrare tipică.

Curba de titrare reprezintă o reacție chimică:

$$A + B \rightarrow \text{produși}$$

Să presupunem că B este titrantul, iar curba din fig. 30.14 *a* este graficul unei anumite proprietăți a lui A, în funcție de concentrația lui B. Cînd cantitatea de B adăugată este exact stoechiometrică cu A (punctul stoechiometric), pe porțiunea crescătoare a curbei se schimbă panta. În cadrul analizei este necesară determinarea acestui punct (punct final), deoarece corespunde cu cantitatea de B necesară să reacționeze cu A.

Punctul final poate fi aflat printr-una din următoarele metode. Cea mai rapidă este localizarea lui prin examinarea curbei, așa cum se arată în fig. 30.14 *a*.

A doua metodă constă în determinarea vitezei de schimbare a proprietății măsurate pe axa y, în funcție de un mic increment constant de titrant. Aceste valori, $\Delta y/\Delta V$ sînt reprezentate funcție de volumul adăugat, rezultatul grafic fiind derivata întîia a datelor (vezi fig. 30.14 *b*).

De asemenea se poate lua în considerație, și derivata a doua (vezi fig. 30.14 *c*). Deși calculul derivatei a doua ia mai mult timp, cu ajutorul ei se obține o măsurare mai exactă a punctului final, deoarece punctul de inflexiune apare drept zero pe reprezentarea grafică.

Timpul necesar pentru calculul derivatei întîia și a doua poate fi eliminat prin folosirea unui echipament electronic adecvat. Cu ajutorul unui astfel de aparat datele experimentale sînt înregistrate pe o bandă de hîrtie specială sau pe un osciloscop, sub forma derivatei întîia sau, respectiv, a doua

30.6. ÎNTREBĂRI

1. Care este diferența între masă și greutate?
2. Ce măsoară balanța analitică: masa sau greutatea?
3. În trecut, în laboratoarele analitice era foarte mult utilizată balanța cu brațe egale. Care sînt dezavantajele acestei balanțe?
4. Faceți o comparație între balanța analitică cu brațe egale și balanța analitică cu un singur platan, din punct de vedere al avantajelor și dezavantajelor.
5. Amintiți factorii care influențează sensibilitatea balanței cu un singur platan.
6. Cum trebuie prevenită încărcarea statică a balanței și, dacă aceasta are loc, cum este înlăturată?
7. Descrieți o tehnică adecvată pentru cîntărirea unor probe solide, lichide sau gazoase cu o acuratețe de 0,1 mg.
8. Descrieți o tehnică de etalonare pentru un balon cotat de 50 ml.
9. Cum este influențat volumul unei pipete de 25 ml, dacă soluția pipetată are temperatura de 70°C?
10. Ce este hîrtia de filtru care nu lasă cenușă?

11. Explicaţi de ce unele hîrtii de filtru sînt folosite pentru cristale mari, iar altele pentru cristale de mici dimensiuni.

12. De ce într-un exicator confecţionat din aluminiu, nu se folosesc, ca substanţe sicative H_2SO_4 sau P_2O_5.

13. Reprezentaţi grafic următoarele date experimentale:

Masa (g)	Volumul (cm^3)
15,0	2,0
40,0	4,6
61,0	8,0
71,0	9,3
88,0	10,9

a. Care este semnificaţia pantei?

b. Dacă masa a fost determinată cu o acurateţe de $\pm 0{,}3$ g şi volumul cu $\pm 0{,}3$ cm^3, arătaţi modul în care această eroare va afecta fiecare punct de pe grafic.

14. Reprezentaţi grafic următoarele date experimentale:

Temperatura (°C)	Solubilitatea (g/100 ml)
10	$0{,}3 \times 10^{-4}$
15	$0{,}6 \times 10^{-4}$
20	$1{,}1 \times 10^{-4}$
30	$2{,}8 \times 10^{-4}$
40	$5{,}5 \times 10^{-4}$
50	$8{,}6 \times 10^{-4}$

Aflaţi solubilitatea la 5°C şi la 70°C.

15. Reprezentaţi grafic următoarele date experimentale, luînd pe ordonată *p*H-ul.

*p*H-ul	Volumul de NaOH adăugat (ml)	*p*H-ul	Volumul de NaOH adăugat (ml)
2,88	0,00	6,35	39,00
3,48	2,00	8,73	40,00
3,91	5,00	11,09	41,00
4,28	10,00	11,77	45,00
4,75	20,00	12,05	50,00
5,23	30,00	12,30	60,00
5,71	36,00	12,52	80,00

a. Determinaţi *p*H-ul la punctul de inflexiune (punctul cu panta cea mai mare).

b. Determinaţi *p*H-ul la jumătatea condiţiilor date la punctul a.

c. Reprezentaţi grafic derivata întiia și a doua a funcţiei obţinute. Utilizaţi curba trasată pentru funcţia dată, drept sursă pentru date adiţionale.

31. EXPERIMENTĂRI DE LABORATOR

1. Etalonarea unei biurete: Practica cu balanța

Referința: Capitolul 3

Introducere: Într-un laborator analitic, balanțele și instrumentele pentru măsurarea volumelor reprezintă două tipuri de echipament de bază. În cele mai multe cazuri, începătorii presupun că aceste instrumente sînt exacte și că știu cum să le utilizeze. Acest experiment este conceput pentru perfecționarea modului de lucru cu balanța analitică și pentru controlul etalonării unui instrument de măsurare volumetrică utilizat în laborator. În acest scop se pot utiliza biurete sau pipete.

Procedeul. Curățați biureta utilizînd un detergent moale și o perie pentru biurete. Clătiți cu grijă și faceți proba dacă biureta este curată, lăsînd apa să se scurgă din biuretă. Dacă biureta este curată, pe suprafața ei se observă un film de apă uniform. Dacă, totuși, este încă murdară, pe măsură ce apa se scurge din biuretă pe pereții interiori se vor forma picături de apă. Uneori este necesar să se curețe biureta cu soluție de dicromat folosită special în acest scop. Totuși, atunci cînd se utilizează acest agent de curățire trebuie lucrat cu multă atenție întrucît poate cauza arsuri serioase.

După ce biureta a fost curățată și clătită, umpleți-o cu apă distilată astfel incit meniscul să fie deasupra marcajului zero (asigurați-vă că în vîrful biuretei nu sînt bule de gaz). Înregistrați temperatura apei. Cîntăriți o fiolă de cîntărire cu dop (cu o exactitate de miligrame).

Aduceți meniscul exact în dreptul marcajului zero de pe biuretă. Îndepărtați picătura de apă de la vîrful biuretei, atingîndu-l ușor cu o baghetă de sticlă. Lăsați să curgă încet, în fiola de cîntărire, ceva mai puțin de 5 ml de apă, așteptați 30 de secunde pentru scurgerea apei de pe pereții biuretei și ajustați meniscul pentru a citi exact 5,00 ml de apă scursă din biuretă. Atingeți vîrful biuretei cu fiola de cîntărire, astupați-o și cîntăriți. Repetați procedeul pentru marcajele de la 5,00 la 10,00; de la 10,00 la 15,00 și de la 15,00 la 20,00 ml, în fiole de cîntărire individuale. Din datele obținute și cu ajutorul tabelelor de densități date de instructor, calculați volumul de apă conținut în fiecare porție de 5 ml.

Determinați volumul pentru o pipetă și o probă de apă dată de către instructor.

2. Importanța luării probei și interpretarea statistică a datelor

Referințe: Capitolul 3, 4 și 30

Introducere: Pentru orice analiză, este foarte important să se obțină o probă reprezentativă. Dacă proba este omogenă, se poate lua pentru analiză, orice porțiune a ei. Dacă proba este neomogenă, este necesară o prelevare statistică. Acest experiment ilustrează importanța luării probei, modul de lucru cu biureta și interpretarea statistică a datelor.

Procedeul: Se prepară o soluție conținînd 20 ml de ulei mineral și 170 ml HCl 0,1 *F* într-un pahar Erlenmeyer. Se astupă paharul și se agită viguros pînă cînd picăturile de ulei par să fie suspendate în stratul apos. Se pipetează 20 ml din această soluție într-un pahar Erlenmeyer de 250 ml și se adaugă aproximativ 25 ml de apă distilată. Se titrează proba cu NaOH 0,1 *F* utilizînd ca indicator, fenolftaleina. Repetați procedeul de 7 (șapte) ori (în locul amestecului de HCl-ulei mineral se poate folosi și un amestec de ulei cu oțet pentru salată, care conține acid acetic).

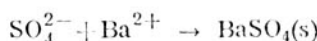
1. Comparați rezultatele și comentați modul de prelevare a probei.
2. Calculați următoarele date, pentru cele șapte rezultate:

   a. Media
   b. Mediana
   c. Deviația medie
   d. Deviația standard
   e. Aplicați testul *Q*
   f. Aplicați testul 4*d*
   g. Aplicați regula 3*s*

3. Analiza gravimetrică a sulfatului

Referinţe: Capitolele 3, 7 şi 30.

Introducere: Dacă se amestecă o soluţie conţinînd ioni de sulfat cu alta conţinînd ioni de bariu se formează un precipitat de sulfat de bariu



$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4(s)$$

Această reacţie este foarte mult folosită pentru analiza gravimetrică a sulfatului, dar mult mai rar pentru analiza bariului. Metoda este aplicată, în general, pentru macrocantităţi de sulfat, dar dacă se iau anumite precauţii, pot fi precipitate cantitativ şi microcantităţi de sulfat. În plus, poate fi analizat sulful în alte stări de oxidare, din probele organice sau anorganice, cu condiţia ca, mai întîi sulful să fie oxidat la o stare de oxidare $6+(SO_4^{2-})$.

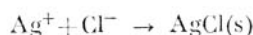
Această metodă gravimetrică este tipică pentru majoritatea procedeelor gravimetrice. Principalele tehnici de laborator ilustrate în cadrul acestui experiment sînt: (1) formarea unui precipitat; (2) maturaţia, care conduce la formarea cristalelor ce sînt filtrate cu uşurinţă; (3) filtrarea; (4) cîntărirea la greutate constantă; (5) calcule implicînd factori gravimetrici. Chimia sistemului ilustrează formarea, izolarea şi cîntărirea unui precipitat pur, stoechiometric.

Procedeul: Se curăţă trei creuzete de porţelan şi se aduc la greutate constantă pe un arzător Meeker (vezi cap. 30 „Tehnici de laborator"). Proba de sulfat este uscată timp de 1 oră la 100°C şi, după răcire, se cîntăresc 3 probe, de cîte 0,4 g fiecare, în pahare de 400 ml. Se dizolvă proba cu 100 ml de apă şi 3 ml de HCl concentrat. În 3 pahare separate se introduc cîte 50 ml de soluţie de $BaCl_2$ (50 ml soluţie/0,4 g de probă) şi se încălzeşte pînă la fierbere fiecare soluţie de probă şi fiecare soluţie de $BaCl_2$. Se adaugă rapid soluţia de $BaCl_2$ în soluţia conţinînd proba de sulfat şi se amestecă timp de 1 min. Se lasă să se sedimenteze precipitatul şi se adaugă 1—2 ml de soluţie de $BaCl_2$ pentru a controla dacă s-a realizat precipitarea completă. Se încălzeşte fiecare soluţie-precipitat timp de 1 oră, fără să fiarbă. După această perioadă de maturaţie, se răceşte soluţia şi se filtrează prin hîrtie de filtru fără cenuşă tip Whatman nr. 42. Pe hîrtia de filtru trebuie transferată toată cantitatea de precipitat; pentru aceasta se va folosi o baghetă de cauciuc şi o sticlă de spălare. Se spală precipitatul cu o cantitate minimă de apă sau pînă cînd se constată absenţa ionilor de clor în filtrat (se controlează cu soluţia de $AgNO_3$ diluată). Se îndoaie cu grijă hîrtia de filtru şi se transferă într-un creuzet de porţelan, pentru cîntărire. Se usucă hîrtia într-un cuptor la 100°C şi apoi se calcinează, cu grijă, pe un arzător Meeker (nu ardeţi hîrtia şi utilizaţi capacul creuzetului pentru a preveni pierderile din creuzet). Se aduce creuzetul şi precipitatul la greutate constantă. Se află greutatea sulfatului de bariu şi se calculează procentul de SO_3 din probă.

4. Analiza gravimetrică a clorului

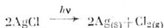
Referinţe: Capitolele 3, 7 şi 30

Introducere: Analiza gravimetrică a clorului, este o metodă gravimetrică tipică, foarte mult utilizată. Stoechiometria reacţiei este dată de:



$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

Procedeul include: (1) formarea unui precipitat; (2) maturaţia la temperatura camerei; (3) filtrarea; (4) cîntărirea la greutate constantă. Pentru colectarea precipitatului de AgCl nu se foloseşte hîrtie de filtru deoarece celuloza poate acţiona ca un agent reducător, reducînd ionul de Ag^+ din AgCl la argint metalic. De asemenea AgCl poate fi descompusă pe cale fotochimică:



$$2AgCl \xrightarrow{h\nu} 2Ag_{(s)} + Cl_{2(g)}$$

Dacă precipitatul este expus prea mult la lumina zilei, datorită formării argintului metalic, culoarea sa va fi gri şi nu albă. În mod obişnuit, această transformare este greu detectată cu ajutorul balanţei analitice, excepţie făcînd cazul în care cantitatea de precipitat este foarte mică.

Procedeul: Se aduc la greutate constantă trei creuzete de sticlă sinterizată de porozitate medie (vezi capitolul 30), prin încălzire într-un cuptor la 120°C, cel puţin 1 oră.

Proba conţinînd clor, supusă analizei este uscată timp de 1 oră la 120°C. După răcire se prelevează trei probe între 0,4—0,6 g, care sînt cîntărite cu atenţie şi apoi transferate în pahare de 400 ml. Pentru dizolvarea probelor se adaugă circa 100—150 ml de apă şi 1 ml de HNO_3 concentrat. Soluţia este adusă la fierbere şi se adaugă încet $AgNO_3$ 0,2 M, agitînd

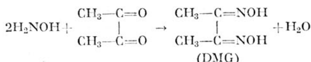
tot timpul soluția fierbinte. Precipitatul de AgCl trebuie să se formeze imediat. Precipitarea completă se realizează lăsînd să se sedimenteze precipitatul și adăugind mici cantități de $AgNO_3$ în stratul apos. Dacă nu mai apare nici o tulburare, precipitarea este completă. Se va evita adăugarea de $AgNO_3$ în cantități mari. Se lasă soluția să se răcească timp de 1 oră. Precipitatul este filtrat prin creuzetele de sticlă sinterizată, utilizind tehnicile arătate în fig. 30.5 și 30.8. Pentru transferul precipitatului se va folosi o baghetă de cauciuc. Precipitatul trebuie spălat cu mici cantități de acid azotic diluat (cîteva picături de HNO_3 în 100 ml de apă). Pentru a fi siguri că precipitarea a fost completă, trebuie să se controleze filtratul adăugindu-se în el o picătură de soluție de $AgNO_3$. Creuzetele de sticlă sinterizată sînt apoi aduse la greutate constantă utilizînd procedeul descris anterior.

Se calculează procentul de Cl din probă (% Cl).

5. Precipitarea omogenă a nichelului: analiza nichelului dintr-un minereu de nichel

Referințe: Capitolele 3, 7 și 30.

Introducere: Nichelul poate fi precipitat în mod omogen, sub formă de complex insolubil de dimetilglioximă (DMG), printr-o preparare *in situ* a agentului de complexare din hidroxilamină și diacetil. Proprietățile DMG-ei și complexului său de nichel au fost discutate în capitolul 7 (vezi de asemenea și capitolul 15) și nu vor mai fi repetate aici. În cadrul procedeului este necesar să se controleze *p*H-ul, și se adaugă acid tartric pentru mascarea celorlalți ioni aflați, în mod obișnuit, într-un minereu de nichel. Reacțiile sînt următoarele:



$$2H_2NOH + \begin{matrix} CH_3-C=O \\ | \\ CH_3-C=O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CH_3-C=NOH \end{matrix} + H_2O$$

(DMG)



$$2DMG + Ni^{2+} \rightarrow Ni(DMG)_2 + 2H^+$$

Procedeul: Se usucă proba de nichel supusă analizei pînă la masă constantă, într-un cuptor, la temperatura de 100°C. Se cîntăresc cu atenție trei probe, de circa 0,5 g fiecare, în creuzete de porțelan curate. Se adaugă în fiecare container 3 g de pirosulfat de potasiu și se amestecă. Amestecul se topește pe un arzător pînă se obține o topitură omogenă, apoi se răcește și se introduce într-un pahar de 600 ml care conține aproximativ 200 ml de apă distilată fierbinte. După ce proba a fost dizolvată, se scoate creuzetul și se clătește.

În fiecare soluție de probă se adaugă cîte 0,5 g de acid tartric și clorhidrat de hidroxilamină. Se reglează *p*H-ul la circa 7,2 cu hidroxid de amoniu diluat, după aceea se adaugă 10 ml de soluție de diacetil (1 ml diacetil/100 ml H_2O) și se amestecă. Se lasă soluția liniștită timp de 2 ore și apoi se încălzește pînă la o temperatură imediat inferioară punctului de fierbere al apei, timp de încă aproape 2 ore. Se lasă soluția să se răcească și se filtrează precipitatul printr-un creuzet de sticlă sinterizată cu porozitate medie, care a fost uscat în prealabil pînă la greutate constantă. Se spală precipitatul cu etanol, se usucă pînă la greutate constantă (la 110°C) și se cîntărește. Se calculează procentul de nichel în proba originală.

Dacă proba analizată este primită sub formă de soluție, se diluează la volum cunoscut, se ia o fracțiune și se începe procedeul din punctul în care se adaugă acidul tartric.

6. Analiza acidului acetic din oțet

Referințe: Capitolele 3, 8 și 30.

Introducere: Acidul acetic este un acid slab avînd $K_a = 1,76 \times 10^{-5}$. În industria chimică este utilizat pe scară largă sub formă de acid acetic glacial (99,8% părți de greutate, avînd o greutate specifică de 1,053) sau în soluții de concentrații diferite. În industria alimentară este utilizat sub formă de oțet (o soluție diluată de acid acetic glacial).

Stoechiometria titrării este dată de următoarea reacție:



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

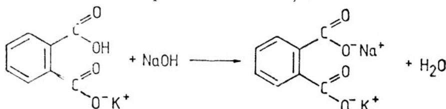
Procedeul: Procedeul necesită prepararea și standardizarea unei soluții de NaOH 0,1 *F*. Acest lucru este descris în experimentul nr. 7.

Într-un balon cotat de 100 ml, se pipetează o fracțiune de 10 ml de oțet și se diluează la volum cu apă. Cu ajutorul unei pipete se scoate din balonul cotat o fracție de 20 ml și se transferă într-un pahar Erlenmeyer de 250 ml. Se adaugă aproximativ 40 ml de apă și cîteva picături fenolftaleină. Amestecul este titrat, cu atenție, cu soluție standard de NaOH, pînă cînd persistă o slabă culoare roz. Se calculează concentrația formulară a oțetului și cantitatea de CH_3COOH, în g/ml.

7. Analiza unei probe necunoscute de KHP (ftabat acid de potasiu)

Referințe: Capitolele 3, 8 și 30.

Introducere: Aceasta este o analiză tipică pentru analizele de tipul acid-bază. Pentru analiza conținutului de ftalat acid de potasiu (KHP) dintr-o probă omogenă (proba analizată este un amestec de KHP și material inert) se prepară, se standardizează și se folosește o soluție de titrare de hidroxid de sodiu. În timpul titrării are loc reacția:



Prepararea titrantului. Într-un container adecvat se încălzește 1 litru de apă distilată și se fierbe timp de 2—3 minute. Se acoperă și se răcește la temperatura camerei. Sub supravegherea instructorului se scot 5,5—6 ml de soluție de NaOH 50% (sticla în care se păstrează trebuie astupată, cînd nu se utilizează) și se transferă într-un recipient de plastic curat. Se daugă cantitatea de 1 l de apă distilată pregătită, se amestecă bine și se astupă recipientul, păstrîndu-se închis. Fierberea apei distilate și astuparea recipientelor care conțin NaOH sînt necesare pentru îndepărtarea și evitarea contaminării cu bioxid de carbon.

Standardizarea. Pentru aceasta se usucă standardul primar de KHP la 110°C într-o fiolă de cîntărire sau se folosește KHP deja uscat, dacă există în laborator. Se cîntărește cu grijă fiola de cîntărire și conținutul său. Se transferă o probă de KHP de 0,3—0,45 g, într-un balon conic de 250 ml. Se cîntărește din nou fiola de cîntărire, prin diferență, masa de KHP. Trebuie să se cîntărească trei probe. Se dizolvă proba în 40—50 ml de apă, se adaugă trei picturi de indicator fenolftaleină și se titrează cu soluția de NaOH pînă la apariția culorii roz. Se repetă titrarea pentru fiecare probă și se calculează concentrația formulară a soluției de NaOH.

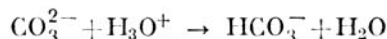
Titrarea probei necunoscute analizate: Titrarea probei necunoscute analizate se realizează în același mod ca și standardizarea. Se usucă proba, într-o fiolă de cîntărire, la 110°C și se răcește într-un exicator înainte de cîntărire. Pentru analiză, ar fi convenabil ca probele luate să aibă o greutate cuprinsă între 0,5—0,9 g. Totuși, întrucît pentru obținerea celei mai bune exactități este de dorit ca titrarea să se situeze în domeniul de 17—24 ml, se cîntărește o probă pentru a obține o valoare de titrare aproximativă. Plecînd de la aceasta se poate preconiza un domeniu de greutate al probelor pentru a obține o titrare cu 17—24 ml de soluție de NaOH.

Se calculează apoi cantitatea procentuală de KHP din proba supusă analizei.

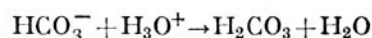
8. Analiza sodei calcinate (Na_2CO_3)

Referințe: Capitolele 3, 8 și 30.

Introducere: Ionul de carbonat este o bază slabă difuncțională fiind analizat cu ușurință prin titrare cu un acid tare. Titrarea poate fi executată pînă la formarea de HCO_3^- sau de H_2CO_3,



$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$



$$HCO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_2CO_3 + H_2O$$

Dacă titrarea este condusă pînă la formarea de H_2CO_3 se obține un punct final foarte bine definit și de aceea în acest caz se pot realiza analize cu o acuratețe mai bună. Întrucît, H_2CO_3 este în realitate bioxid de carbon dizolvat în apă, aflarea punctului final este îmbunătățită prin încălzirea soluției la punctul final. Acest fapt conduce la îndepărtarea CO_2-ului.

Titrarea sodei calcinate (Na_2CO_3) este o analiză industrială foarte importantă. Strîns înrudite cu acest procedeu sînt și analizele amestecurilor de $NaOH/Na_2CO_3$; $Na_2CO_3/NaHCO_3$ și analiza $NaHCO_3$. De asemenea, prin titrare este posibil să fie determinat conținutul de HCO_3^-/CO_2 din sînge.

Procedeul: Procedeul implică prepararea și standardizarea unei soluții de HCl 0,1 *F*, și analiza unei probe necunoscute. Ca indicator pentru titrare, se folosește roșul de metil*.

---

* Se mai pot utiliza: metiloranjul (virează de la galben la portocaliu); verdele de bromcrezol (de la albastru la verde) sau un amestec indicator de metiloranj și colorant albastru (verde→gri→purpuriu). Dacă se utilizează acești indicatori, trebuie omisă încălzirea după titrare.

Prepararea titrantului (soluția de HCl). Aproximativ 9 ml de HCl concentrat se diluează pînă la 1 l cu apă distilată.

Soluția acidă trebuie păstrată într-un recipient curat, de plastic și amestecată bine înainte de utilizare.

Standardizarea titrantului — soluția de HCl. Se usucă standardul primar de Na_2CO_3, într-o fiolă de cîntărire curată, timp de 2 ore la 110°C. După ce se răcește, se cîntăresc cu atenție cel puțin trei probe (de 0,09—0,11 g/fiecare) în pahare tip Erlenmeyer. Proba de Na_2CO_3 se dizolvă cu aproximativ 25—40 ml de apă distilată, se adaugă 3—5 picături de indicator (roșu de metil) și se titrează cu soluția de HCl exact pînă în momentul în care indicatorul începe să vireze culoarea de la galben la roșu. Se încălzește soluția pînă la fierbere, se fierbe timp de 1 minut și se răcește înainte de a continua titrarea cu HCl pînă la punctul final indicat de roșul de metil. Dacă culoarea indicatorului se atenuează, se adaugă mai mult indicator.

Titrarea probei analizate. Proba analizată se usucă la 110°C timp de 2 ore, se răcește și se cîntăresc cu atenție trei probe în baloane Erlenmeyer. În continuare, procedeul se desfășoară la fel ca și în cazul 1 standardizării. Totuși, mărimea probelor analizate trebuie aleasă astfel încît punctul final să fie obținut pentru 15—23 ml de titrant.

Se calculează cantitatea de Na_2CO_3 din probă (în procente, % Na_2CO_3).

9. Analiza conținutului total de săruri

Referințe: Capitolele 3, 8 și 30.

Introducere: Pentru multe produse industriale are o mare importanță cunoașterea cantității totale de săruri (substanțe ionice) prezente în ele. O metodă simplă, directă și exactă, pentru acest tip de analiză constă în convertirea sărurilor în acizi (sau baze). Acizii (sau bazele) sînt apoi titrați cu o soluție standard de bază tare (respectiv de acid tare).

Tehnica folosită pentru conversie constă în trecerea probei printr-o coloană de rășină cationică puternic acidă sau respectiv de rășină anionică puternic bazică.



$$\text{Rășină}-SO_3^-H^+ + M^+X^- \rightarrow \text{Rășină}-SO_3^-M^+ + H^+X^-$$



$$\text{Rășină}-NR_3^+OH^- + M^+X^- \rightarrow \text{Rășină}-NR_3^+X^- + M^+OH^-$$

Efluentul din coloană se colectează și se titrează.

Trebuie notat faptul că rășina este insolubilă în apă, schimbul de ioni este stoechiometric în conformitate cu încărcătura și că schimbul este reversibil. Întrucît rășina schimbătoare de ioni în formă protonată este mai stabilă, acest tip de rășină este utilizat mai mult decît rășina schimbătoare de ioni în formă de OH.

Acest procedeu este utilizat, pe scară largă, în industria farmaceutică, pentru titrarea medicamentelor utilizate sub formă de săruri. Exemple tipice sînt sărurile de tetraalchilamoniu, aminoclorhidrații, aminosulfații și aminopercloratii.

Procedeul: Acest procedeu necesită folosirea unei soluții standard de NaOH 0,1 *F*. Dacă soluția a fost standardizată pentru un procedeu anterior, trebuie să se controleze concentrația sa (vezi experimentul 5).

Este preparată o coloană de rășină schimbătoare de ioni realizînd o emulsie de rășină în apă, care este apoi transferată într-o coloană de sticlă. *Coloana de rășină nu trebuie să funcționeze niciodată în stare uscată.* Prin coloană se trec circa 50 ml de apă distilată, pentru a spăla și sedimenta rășina. După aceea se adaugă, cu ajutorul unei pîlnii, o fracțiune de 20 ml din soluția analizată (soluția analizată se primește de la instructor într-un balon cotat de 100 ml), și se lasă să treacă prin coloană cu un debit de circa 1 ml/minut. Efluentul se colectează într-un balon Erlenmeyer sau într-un pahar de laborator. După ce soluția a intrat complet în coloană, se mai adaugă cîțiva mililitri de apă distilată pentru a spăla pîlnia. În plus se mai adaugă și se trec prin coloană încă 75—100 ml de apă distilată. Proba colectată și cei 75—100 ml de soluție de spălare se titrează cu soluția standard de NaOH, folosind, ca indicator fenolftaleina.

Se calculează, apoi, conținutul de sare din soluția analizată, în mmoli de sare/ml de soluție.

10. Analiza amoniacului prin metoda Kjeldahl

Referințe: Capitolele 3, 8, 13 și 30.

Introducere. Metoda Kjeldahl pentru analiza azotului are o largă utilizare în cercetare, industrie, biologie și laboratoarele pentru produse alimentare. Metoda implică conversia azotului din proba analizată, în NH_3, prin fierbere cu H_2SO_4. După răcire, soluția este alcalinizată

prin adăugare de NaOH iar NH_3 este distilat sub formă de vapori și prins într-o soluție de captare (vezi capitolul 8). Analiza este completată printr-o titrare acid-bază. Amoniacul din soluție poate fi analizat și cu ajutorul unui electrod selectiv pentru amoniac (vezi capitolul 13).

În procedeul prezentat aici, etapa de oxidare este omisă deoarece proba analizată este sub formă de sare de amoniu. Dacă trebuie analizate probe cu conținut de azot, instructorul va da detaliile necesare pentru realizarea etapei de oxidare.

Procedeul: Sînt necesare soluții standard de NaOH 0,1 *F* și HCl 0,1 *F*. Modul de preparare al acestora este dat în experimentele nr. 7 și 8.

Soluția de sare de amoniu analizată este pusă la dispoziție într-un balon cotat de 100 ml. Ea este adusă la volum cu apă distilată și apoi se pipetează, cu atenție, o fracțiune de 20 ml, în balonul de distilare al echipamentului arătat în fig. 8-9. În balonul de colectare, se transferă cu multă grijă o fracțiune de 50 ml de soluție standard de HCl. În balon se mai adaugă cu atenție aproximativ 125 ml de H_2O și 25 ml de NaOH 10%. Toate îmbinările trebuie să fie perfect etanșe. Se pornește condensatorul, soluția este încălzită și se execută distilarea timp de aproximativ 30 minute sau pînă cînd este transferat tot amoniacul. Se scoate balonul de colectare de la distilor, se oprește încălzirea și apa de răcire pentru condensare și se deconectează condensatorul. Se spală interiorul condensatorului cu cîțiva ml de apă, care se introduc în balonul de colectare. Se adaugă cîteva picături de indicator roșu de metil și se titrează acidul rămas cu soluția standard de NaOH.

Se calculează conținutul de NH_3 din balonul cotat de 100 ml, în mg NH_3/ml.

11. Titrarea în solvenți neapoși. Titrarea unei amine în acid acetic glacial

Referințe: Capitolele 3, 8, 9 și 30.

Introducere: Titrarea aminelor în solvenți neapoși este utilizată frecvent ca o metodă de control în industria chimică organică și pentru analiza multor produse farmaceutice. De exemplu, pot fi analizate aminele din petrolul brut și din produsele petroliere. Aceste analize sînt foarte importante, deoarece cantitatea de amine prezentă în petrolul brut va afecta în mod serios transformarea acestuia în produse folositoare. În industria farmaceutică preparativă tipurile de compuși cel mai frecvent titrați prin această metodă sînt: alcaloizii, sulfamidele, antihistaminele, narcoticele și aminoacizii.

De asemenea, o metodă analitică utilă este și titrarea acizilor organici în solvenți neapoși. În acest caz o amină comună este titrată cu un titrant puternic acid, în acid acetic glacial. În general, titrările neapoase sînt afectate de pătrunderea în sistem a apei și a bioxidului de carbon. De aceea, tehnicile de laborator utilizate pentru acest experiment trebuie să prevină acest tip de erori. Dacă este posibil, titrarea ar trebui efectuată sub un strat protector de azot.

Procedeul: Atît pentru standardizare, cît și pentru titrare se folosește același procedeu. Pentru standardizare, ca standard primar se folosește tris(hidroximetil) aminometanul (masa moleculară 121,1).

Se cîntăresc cu exactitate trei probe din amina analizată (de cîte 0,14—0,19 g fiecare). Se dizolvă una din probe în 30 ml de acid acetic glacial, într-un pahar de laborator de 180 ml, (de format înalt) și se adaugă 2—3 picături de indicator cristal violet (0,1% în acid acetic). Soluția este apoi titrată cu $HClO_4$ 0,1 *F* în CH_3COOH sau cu acid 2, 4-dinitrobenzensulfonic 0,1 *F* în CH_3COOH, pînă cînd se obține o culoare de un albastru pur. Se calculează conținutul de NH_2 din probă, în procente.

ATENȚIE:

ACIDUL PERCLORIC ÎN SOLVENȚI ORGANICI ȘI AMINOPERCLORAȚII POT FI PERICULOȘI DACĂ NU SÎNT MANIPULAȚI ÎN MOD CORESPUNZĂTOR. Soluția nu trebuie lăsată să se usuce. Imediat după terminarea titrării, proba titrată trebuie înlăturată în conformitate cu instrucțiunile date de conducătorul locului de muncă.

12. Analiza arsenicului prin titrare cu iod

Referințe: Capitolele 3, 12 și 30.

Introducere: Iodul are o largă utilizare, ca titrant, în analizele organice și anorganice. Acest experiment ilustrează un procedeu tipic de titrare cu iod, furnizînd totodată un procedeu pentru standardizarea unui titrant pe bază de iod necesar și în alte aplicații.

Procedeul: Prepararea unei soluții de iodură 0,05 F. Se dizolvă 20 g de KI în 50 ml de apă distilată. Se adaugă cu atenție circa 12,8 g de I_2 și se amestecă pînă cînd se dizolvă. Se diluează amestecul pînă la 1 l și se păstrează într-un recipient de sticlă, într-un loc rece și întunecos.

Standardizarea soluției de iodură. Se cîntăresc cu atenție trei probe (de cîte 0,1 g fiecare) de As_2O_3 de puritate cunoscută, în pahare de laborator de 400 ml. Se adaugă 50 ml de soluție

NaOH 2%. Se răcește și se adaugă cu atenție 10 ml de H_2SO_4 2%. Se răcește din nou și se adaugă încet $NaHCO_3$ în exces (soluția va prezenta fenomenul de efervescență). Se diluează pînă la circa 150—200 ml, se adaugă 2 ml de indicator soluție de amidon și se titrează cu soluția de iod pînă la apariția culorii albastre.

Soluția indicatoare de amidon se prepară luînd 1,0 g de amidon, adăugîndu-se cîțiva mililitri de apă distilată pentru a face o pastă de amidon și turnînd pasta în 100 ml de apă, care fierbe, în timp ce se amestecă. Se fierbe timp de încă 1 minut, se răcește și se adaugă 2—3 g de KI. Soluția indicatoare de amidon trebuie păstrată într-un recipient de sticlă astupat.

Analiza unei probe cu conținut de arsenic necunoscut. Se cîntăresc cu atenție trei probe de arsenic, care trebuie analizată, (fiecare de circa 0,5 g, presupunînd un conținut de As_2O_3 de 20%) și se tratează la fel ca în procedeul folosit pentru standardizare.

Se calculează apoi conținutul de As_2O_3 din proba analizată, în procente (%).

13. Determinarea oxalatului prin titrare cu permanganat de potasiu

Referințe: Capitolele 3, 12 și 30.

Introducere: Permanganatul de potasiu este utilizat pe scară largă ca titrant în analizele anorganice și organice. În cadrul acestui experiment, ionul de oxalat este analizat prin titrare cu permanganat de potasiu. Acest procedeu este folosit de asemenea, în mod obișnuit, pentru standardizarea soluției de $KMnO_4$ necesară în alte aplicații.

Întrucît mulți ioni ai metalelor de tranziție pot fi precipitați sub formă de oxalați, procedeul poate fi modificat pentru a permite și analiza acestor ioni metalici. Pentru aceasta, în general, se adaugă oxalat în exces, oxalatul metalic precipitat este filtrat și apoi precipitatul este titrat cu $KMnO_4$.

Procedeul: Prepararea soluției de permanganat de potasiu 0,02 F. Se dizolvă circa 3,2 g de $KMnO_4$ într-un litru de soluție. Soluția este încălzită pînă la fierbere și menținută fierbinte timp de 1 oră, se lasă să se răcească (de preferință peste noapte) și apoi se filtrează (pentru îndepărtarea MnO_2 solid) printr-un creuzet de sticlă sinterizată de porozitate fină. Titrantul se depozitează într-un recipient de sticlă curat, astupat și se păstrează la întuneric.

Standardizarea soluției de permanganat de potasiu. Standardul primar $Na_2C_2O_4$ este uscat timp de 1 oră la 100°C. După răcire sînt cîntărite, cu exactitate, trei probe (de 0,13 g) care sînt transferate în pahare de 400 ml. Se adaugă aproximativ 200 ml de H_2O conținînd 10 ml de soluție $H_2SO_4 : H_2O$ 1 : 1 și se aduce la fierbere. O dată ce disocierea este completă, soluția fierbinte se titrează cu titrantul $KMnO_4$, cu un debit care să nu depășească 10 ml/min, în timp ce se agită energic. Punctul final este indicat printr-o colorare purpurie persistentă datorată excesului de titrant.

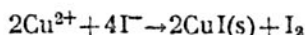
Analiza unei probe cu un conținut de $Na_2C_2O_4$ *necunoscut.* Proba analizată este uscată la 100°C, timp de 1 oră. După răcire se cîntăresc cu grijă trei probe (de cîte 0,6 g fiecare, presupunînd un conținut de $Na_2C_2O_4$ de 20%) și se titrează în același mod ca în procedeul utilizat pentru standardizare.

Se calculează conținutul de Na_2CO_4 din proba analizată, în procente (%).

14. Analiza iodometrică a cuprului din alame

Referințe: Capitolele 3, 12 și 30.

Introducere: Cuprul (II) reacționează cu iodul conform reacției:



$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI(s) + I_2$$

în care cuprul (II) este redus prin cîștigarea unui electron, iar fiecare ion de iod este oxidat prin pierderea unui electron. Chiar dacă precipită și cuprul (I) sub forma de precipitat de CuI aproape alb, el nu va interfera la titrarea cu tiosulfat a iodului eliberat, I_2.



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Cu amidonul, iodul formează un complex avînd o culoare de un albastru intens. Dispariția acestei culori poate fi utilizată pentru detectarea punctului final al titrării. Iodura de cupru (I) adsoarbe iod. În consecință, în timpul titrării indicatorul de amidon își va pierde culoarea timp de cîteva secunde și revine la culoarea albastră pe măsură ce iodul adsorbit intră în soluție. Această problemă care îngreunează detectarea punctului final este eliminată prin adăugarea de tiocianat de potasiu.

Procedeul: Se prepară 500 ml de soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1 *F*. Apa trebuie să fie fiartă, şi trebuie să se adauge 0,1 g de Na_2CO_3 per 500 ml de soluţie.

Atît pentru analiza probei necunoscute, cît şi pentru standardizarea soluţiei de tiosulfat de sodiu, se foloseşte acelaşi procedeu. Pentru standardul primar se foloseşte sîrmă de cupru pur.

Se cîntăresc trei porţii de cîte 0,15 g din proba de alamă analizată (0,13 g pentru sîrma de cupru), în baloane conice. Se adaugă 10—15 ml de acid azotic 1 : 3 şi se încălzeşte cu atenţie pe o plită pînă se dizolvă, urmînd instrucţiunile instructorului. Se răceşte înainte de titrare.

Se ia fiecare probă şi se adaugă 35 ml de apă. Se încălzeşte pînă la fierbere, se adaugă 0,5 g de uree şi se fierbe timp de încă 1 minut. Se răceşte şi se neutralizează excesul de acid cu NH_3 6 *F* (soluţia trebuie să se coloreze în albastru închis). Se adaugă 5 ml de acid acetic, 3 g de KI şi se lasă soluţia liniştită timp de cîteva minute. Apoi, soluţia se titrează cu soluţia de tiosulfat de sodiu pînă cînd amestecul capătă o slabă culoare brună. Se adaugă 3 ml de indicator (soluţie de amidon) şi 10 ml de soluţie de tiocianat de potasiu 5%. Se agită energic şi se continuă titrarea pînă la dispariţia culorii albastre.

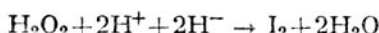
Se calculează cantitatea de Cu, în procente (%).

15. Analiza peroxidului de hidrogen comercial

Referinţe: Capitolele 3, 12 şi 30.

Introducere: Peroxidul de hidrogen comercial poate fi titrat cu $KMnO_4$ sau prin metoda iodometrică. Titrarea cu $KMnO_4$ este mai puţin preferată din cauza interferenţelor provocate de conservanţii folosiţi: acid boric, acid silicilic şi glicerolic sau a stabilizatorilor care sînt adeseori adăugaţi în soluţiile de peroxid de hidrogen din comerţ.

Într-o soluţie acidă peroxidul de hidrogen va reacţiona cu ionul de I^- pentru a produce iod, prin intermediul reacţiei:



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2H^- \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

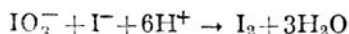
Iodul eliberat este apoi titrat cu o soluţie standard de tiosulfat.

Pentru H_2O_2—I^- viteza de reacţie este mică, dar creşte o dată cu creşterea concentraţiei de acid. Reacţia este, de asemenea, catalizată prin adăugare de molibdat de amoniu. Dacă se utilizează acesta din urmă, titrarea trebuie executată sub atmosferă de CO_2, deoarece el catalizează şi oxidarea în aer a HI.

În comerţ, peroxidul de hidrogen este disponibil în soluţii în procente de greutate sau sub formă de soluţii apoase de 10, 20, 40 sau 100 de volume. Numerele volumice corespund cantităţii de H_2O_2 existente în soluţie. De exemplu, o soluţie 10-volumică va produce un volum de O_2, măsurat la o presiune de 760 mm Hg şi o temperatură de 0°C, de 10 ori mai mare decît volumul său. O soluţie 10-volumică este de fapt o soluţie de H_2O_2 3% în proporţii de greutate.

Standardizarea soluţiei de tiosulfat 0,1 F. Se dizolvă aproximativ 25 g de $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ per litru de soluţie. Dacă soluţia trebuie păstrată mai mult de o săptămînă, trebuie să se folosească apa distilată fiartă.

În soluţie acidă iodatul de potasiu va reacţiona cu KI, conform reacţiei de mai jos şi iodul eliberat stoechiometric poate fi titrat cu tiosulfat de sodiu.



$$IO_3^- + I^- + 6H^+ \rightarrow I_2 + 3H_2O$$

Iodatul de potasiu este uscat la 100°C, timp de 1 oră.

După răcire se cîntăresc cu atenţie 1,4 g de KIO_3, se dizolvă în apă şi se diluează la 500 ml într-un balon cotat. Se transferă într-un balon o fracţie (de 25,00 ml) de soluţie de iodat şi se adaugă 10 ml de soluţie KI 10%, 3 ml de H_2SO_4 1 *F* şi 100 ml de apă.

Iodul eliberat este apoi titrat cu tiosulfat pînă cînd soluţia capătă o culoare galben pal. În acest moment se adaugă 2 ml de soluţie de amidon (vezi experimentul nr. 10) şi titrarea continuă pînă la dispariţia culorii albastre. Trebuie să se titreze trei fracţiuni, standardizarea trebuind să fie repetată dacă soluţia de tiosulfat de sodiu se va folosi după un timp ce depăşeşte o săptămînă.

Soluţia de KIO_3 este stabilă timp de peste o lună, dacă este păstrată într-o sticlă bine astupată.

Analiza peroxidului de hidrogen: Soluţia de H_2O_2 trebuie să fie diluată la o tărie de circa 2-volume. În cazul unei soluţii de 20-volume, se iau exact 10 ml şi se diluează cu apă pînă la 250 ml, într-un balon cotat.

Se ia o fracţiune de 25,0 ml şi se adaugă cu atenţie în 100 ml de H_2SO_4 1 *F* conţinînd 1 g de KI, într-un pahar Erlenmeyer. Se amestecă foarte bine, se astupă şi se lasă amestecul

liniștit timp de 15 minute. După aceea, iodul eliberat este titrat cu soluție standard de tiosulfat de sodiu. După ce majoritatea iodului a intrat în reacție, se adaugă 2 ml de soluție de amidon, apoi se continuă titrarea pînă la dispariția culorii albastre.

Se poate folosi și un procedeu care dă o exactitate mai bună, descris în cele ce urmează. Fracțiunea de 25,0 ml se adaugă în 100 ml de H_2SO_4 1 *F*. Se adaugă cîteva bucățele de zăpadă carbonică, 10 ml de KI 10% și 3 picături de soluție de molibdat de amoniu 3%. Iodul eliberat este titrat imediat cu o soluție standard de tiosulfat. Dacă este necesar se mai adaugă zăpadă carbonică.

Se calculează greutatea de H_2O_2 per 1 000 ml de soluție originală.

16. Analiza fierului feric și fierului total în farmacia preparativă

Referințe: Capitolele 3, 12 și 30.

Introducere: Anemiile provocate de o deficiență de fier în organism pot fi corectate printr-un tratament cu medicamente conținînd fier. În general, tabletele sau soluțiile conțin săruri de fier (de exemplu gluconat feros sau sulfat feros). În cadrul acestui experiment se va analiza conținutul de fier feric per tabletă (care poate fi foarte mic) și conținutul total de fier, cu ajutorul titrărilor de oxidare-reducere.

Procedeul: Sînt necesare soluții standard de bicarbonat de potasiu (0,05 *F*) (vezi experimentul nr. 15) și de tiosulfat de sodiu (0,1 *F*) (vezi experimentul nr. 13). Se cîntăresc aproximativ 30 tablete, care sînt pisate și păstrate într-o fiolă de cîntărire acoperită, pînă la utilizare.

Analiza fierului feric. Se cîntărește cu exactitate o probă de 5 g din pulberea rezultată în urma pisării tabletelor. Se dizolvă în 100 ml apă, 10 ml de HCl 12 *F* și se adaugă 3 g de KI. Se agită energic și apoi soluția se păstrează 5—10 minute la întuneric. Iodul eliberat se titrează cu soluție standard de tiosulfat de sodiu, utilizînd ca indicator o soluție de amidon.

Se calculează conținutul de fier feric, în miligrame de Fe(III) per gram și miligrame de Fe(III) per tabletă.

Analiza fierului total. Se cîntărește cu atenție o probă de 1—1,5 g și se dizolvă într-un amestec de 75 ml de apă și 15 ml de HCl 12 *F*, într-un pahar Erlenmeyer. Se încălzește soluția pînă aproape de fierbere și se adaugă 1 ml de soluție de $SnCl_2$. (Se va evita excesul de $SnCl_2$). Se răcește imediat soluția și se adaugă 10 ml de soluție de $HgCl_2$. Trebuie să apară o cantitate foarte mică de precipitat alb. Dacă precipitatul are o culoare gri, se reia procedeul de la început, adăugînd mai puțină soluție de $SnCl_2$. (Cantitatea de $SnCl_2$ necesară este determinată de cantitatea de Fe^{3+} din tabletă).

În soluție, se adaugă cu grijă 10 ml de H_2SO_4 concentrat și 15 ml de H_3PO_4 concentrat. Se răcește, se adaugă 5—9 picături de indicator sulfonat de difenilamină și se titrează cu soluția standard de bicromat de potasiu.

Se calculează cantitatea totală de fier, în miligrame de Fe per gram și miligrame de Fe pe tabletă.

Notă: Soluția de $SnCl_2$ se prepară prin dizolvarea a 30 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în 50 ml de HCl 12 *F*, diluîndu-se cu apă distilată la volumul de 1 litru. Dacă se păstrează într-o sticlă foarte bine astupată, soluția este stabilă timp de cîteva săptămîni.

Soluția de $HgCl_2$ se prepară prin dizolvarea a 5 g de $HgCl_2$ în 100 ml de apă.

Ca indicator se prepară o soluție de sulfonat de difenilamină 0,2% în apă.

17. Titrarea potențiometrică a fierului (II) cu bicromat de potasiu

Referințe: Capitolele 3, 10, 11, 12 și 30.

Introducere: În general, realizarea tuturor titrărilor potențiometrice redox necesită aceleași tehnici de laborator de bază. Totuși, condițiile experimentale, cum ar fi aciditatea, protecția față de oxigen, prezența unui catalizator și ajustarea stării de oxidare a probei titrate, pot varia foarte mult. Scopul principal al acestui experiment este familiarizarea cu potențiometria. Acest lucru este ilustrat prin titrarea unei soluții de fier (II) cu o soluție standard de $K_2Cr_2O_7$, utilizînd o pereche de electrozi Pt-ECS.

Procedeul: Se prepară o soluție de $K_2Cr_2O_7$ 0,05 *F*, cîntărind cu acuratețe circa 2,9 g de standard primar $K_2Cr_2O_7$ (uscat la 110°C, timp de 30 minute), diluîndu-se, la exact 200 ml, cu H_2SO_4 1 *F* (se calculează formularitatea exactă pentru cantitatea luată).

Se ia o fracțiune, măsurată cu grijă, de soluție de Fe^{2+} (0,11 *F*) care este dizolvată în H_2SO_4 1 *F*, se introduc electrozii și se înregistrează potențialul conform instrucțiunilor instructorului. Titrantul se adaugă cu ajutorul unei biurete, la început în porții de 2—3 ml și de 0,1 ml la punctul de echivalență, permițînd atingerea echilibrului înainte de înregistrarea potențialului.

Datele obținute se reprezintă grafic conform recomandărilor de mai jos și se selectează punctul final pentru fiecare grafic.

a. Potențialul (față de ECS), în funcție de ml de titrant;

b. Potențialul (față de ENH), în funcție de ml de titrant;

c. Derivata a întîia a potențialului (față de ECS), în funcție de mililitri de titrant (vezi cap. 30).

d. Derivata a doua a potențialului (față de ECS), în funcție de mililitri de titrant (vezi cap. 30).

Dacă soluția de Fe^{2+} primită trebuie să fie analizată, se calculează cantitatea de Fe, în miligrame de Fe, din soluția analizată. În același mod poate fi analizat și conținutul de fier dintr-un minereu de fier.

Instructorul va furniza informații privind dizolvarea minereului de fier și ajustarea stării de oxidare a fierului la 2+ (vezi cap. 13).

18. Titrarea potențiometrică a sulfanilamidei

Referințe: Capitolele 3, 10, 11, 12 și 30.

Introducere: Potențiometria este utilizată pentru detectarea punctului final într-o largă varietate de aplicații, deoarece nu toate titrările de oxidare-reducere beneficiază de indicatori de culoare adecvați și, în plus, potențiometria se pretează perfect la automatizarea procesului.

Analiza sulfonilamidei din tablete este o analiză farmaceutică de rutină tipică. Sulfanilamida va suferi o reacție cu azotatul de sodiu pentru a forma o sare de diazoniu (vezi reacția (11-7)) și desfășurarea acestei reacții poate fi urmărită potențiometric cu o pereche de electrozi Pt-ECS.

Procedeul: Se prepară o soluție de $NaNO_2$ 0,1 *F* care va fi standardizată pentru sulfanilamidă pură. Pentru standardizare și pentru titrarea probei analizate se folosește același procedeu. Proba de sulfanilamidă este dizolvată, într-un pahar de laborator de 250 ml, în 50 ml de apă și 10 ml de HCl concentrat. În soluție se introduce o pereche de electrozi Pt-ECS. Modul de lucru cu potențiometrul va fi explicat de către instructor. Titrantul este introdus într-o biuretă și apoi, se adaugă cîțiva mililitri de titrant, în timp ce soluția este agitată magnetic. (Agitarea nu trebuie să fie prea puternică și discul de agitare nu trebuie să lovească electrozii).

După ce sistemul ajunge la echilibru se înregistrează potențialul, se mai adaugă titrant și se repetă procesul.

La începutul titrării este suficientă adăugarea de titrant în porții de 3—5 ml, dar în vecinătatea punctului de echivalență trebuie să se adauge porții de 0,1 ml. Se repetă titrarea, se realizează reprezentarea grafică a datelor obținute și, din grafic, se determină volumul de titrant necesar pentru titrare.

Pentru standardizare se cîntăresc cu acuratețe circa 0,3 g de sulfanilamidă pură. Pentru analiza tabletelor se cîntăresc cu atenție 20 de tablete și se pisează, cu grijă, într-un mojar evitînd orice pierdere. Din pudra obținută, se cîntăresc cu atenție circa 0,3 g pentru fiecare probă titrată. (Instructorul va pune la dispoziție fie tabletele ca atare, fie o soluție deja realizată). Se adaugă apă, acid și se amestecă pentru a se dizolva proba. Deoarece tabletele conțin și materialul de umplutură, se poate ca pudra să nu se dizolve în totalitate.

Din datele obținute se calculează conținutul total de sulfanilamidă din cele 20 de tablete inițiale. Se va exprima rezultatul analizei și sub forma de greutate medie de sulfanilamidă per tabletă și în procente.

19. Titrarea potențiometrică a unui acid organic; determinarea lui pK_a și a masei formulare

Referințe: Capitolele 3, 7, 13 și 30.

Introducere: Masa formulară a unui acid, pentru o titrare dată, poate fi calculată dacă se cunosc masa probei de acid pur, formularitatea soluției de titrant, volumul de titrant necesar și raportul în care are loc reacția. De asemenea, pentru un acid monoprotic, se poate arăta că valoarea lui pK_a este aproximativ egală cu valoarea *p*H-ului corespunzătoare punctului de mijloc al titrării (neutralizare 50%).

Trebuie remarcat că valorile pK_a obținute în acest mod pot să difere față de valorile reale, dacă nu se menține o temperatură constantă, dacă nu se păstrează tăria ionică și dacă nu se fac aproximările pentru aflarea *p*H-ului la punctul de mijloc al titrării.

În cadrul acestui experiment, toată curba de titrare este obținută prin intermediul măsurătorilor de *p*H după adăugarea fiecărei porții de titrant. Se utilizează un electrod de sticlă și un electrod de calomel saturat, iar *p*H-ul este măsurat cu un *p*H-metru.

Procedeul: Este necesară standardizarea unei soluţii de NaOH 0,1F. Dacă soluţia de NaOH este veche, trebuie recontrolată concentraţia sa în funcţie de KHP (vezi experimentul nr. 7).

Se standardizează pH-metrul cu soluţii tampon standard. Înainte de a fi introduşi în soluţia tampon sau în soluţia de probă analizată, electrozii trebuie spălaţi bine cu apă.

Se cîntăreşte cu atenţie acidul organic şi se transferă într-un pahar de laborator de 250 ml. Masa aproximativă a probei trebuie calculată luînd în considerare o masă moleculară de 150, o cantitate de 15 ml de titrant şi folosirea ca titrant a unei soluţii de NaOH 0,1 F. Se dizolvă proba în 100 ml de apă distilată. Se introduc electrozii (asigurîndu-vă că de pe ei s-a înlăturat complet soluţia tampon prin spălare) şi se titrează cu soluţie de NaOH. Se înregistrează puncte pentru fiecare porţie de 0,5—1 ml. Pe măsură ce se apropie punctul de echivalenţă (pH-ul va creşte) se înregistrează puncte pentru porţii mai mici (0,1 ml). Se continuă titrarea pînă cînd pH-ul atinge valoarea de 10 şi creşte numai foarte puţin odată cu mărirea cantităţii de titrant. Sînt necesare două titrări. Întotdeauna, cînd nu este în funcţiune sau cînd electrozii sînt scoşi din soluţie, pH-metrul trebuie să fie în poziţie de aşteptare.

Pentru fiecare titrare se trasează grafic curba de titrare. Din grafice, conform instrucţiunilor instructorului se determină valoarea pK_a, punctul de echivalenţă şi masa moleculară × raportul reacţiei.

20. Măsurători cu electrodul de fluor

Referinţe: Capitolele 13 şi 30.

Introducere: Electrodul de fluor dezvoltă un potenţial proporţional cu logaritmul activităţii ionului de fluor din probă. Pentru fiecare schimbare de 10 ori mai mare a activităţii ionului de fluor, electrodul arată o schimbare de 59,15 mV (la 25°C). Dacă concentraţia ionului de fluor este egală cu activitatea fluorului, se poate realiza o curbă de etalonare, reprezentînd grafic potenţialul în funcţie de molaritatea fluorului sau în funcţie de ppm de F^-. (Pentru relaţia dintre activitate şi concentraţie vezi fig. 13.11). Se măsoară potenţialul pentru soluţia analizată şi, din curba de etalonare, se deduce concentraţia sa.

Procedeul: Se prepară o serie de soluţii de NaF cu concentraţia în domeniul $10^{-1}...10^{-5}$ M, prin diluarea unei soluţii de NaF standard. Se măsoară potenţialul fiecărei soluţii, conform explicaţiilor instructorului şi se trasează o curbă de etalonare. Se măsoară potenţialul pentru soluţia analizată şi se determină concentraţia sa, cu ajutorul curbei de etalonare.

Pentru soluţia analizată, concentraţia ionului de fluor se va nota în unităţi de molaritate (M) şi în ppm.

De asemenea, se poate analiza concentraţia ionului de fluor şi pentru alte tipuri de probe. Totuşi, acestea trebuie să fie tratate, astfel, ca să aibă un pH şi o tărie ionică corespunzătoare. Prin urmare, diluţia trebuie realizată, astfel, încît amestecul să conţină 9 părţi de CH_3COONa 15% la 1 parte de soluţie analizată. La prepararea standardelor se va folosi acelaşi raport de 9 : 1.

Cu ajutorul acestei metode pot fi analizate o serie de probe, ca de exemplu:

a. Toate tipurile de băuturi carbonatate (CO_2 se îndepărtează prin încălzire);
b. Cafeaua şi ceaiul;
c. Pasta de dinţi;
d. Apa potabilă;
e. Detergenţii (în soluţie se adaugă o cantitate de citrat de sodiu);
f. Saliva;
g. Dinţii (se dizolvă în $HClO_4$; manipularea $HClO_4$ trebuie făcută cu multă atenţie pentru a nu avea loc o explozie. În soluţia finală se adaugă citrat de sodiu).

21. Metoda Fajan: Titrarea clorului cu argint

Referinţe: Capitolele 7, 14 şi 30.

Introducere: Pentru analiza clorului există cîteva metode care au intrat în rutina laboratoarelor de analize chimice. Deşi, pentru analiza probelor biologice, se pot obţine rezultate exacte atît prin metoda descrisă în cadrul acestui experiment, cît şi prin metoda Volhard, acestea nu sînt folosite în acest scop deoarece nu corespund necesităţii de realizare a unor analize multiple într-un laborator clinic.

Totuşi, cele două metode sînt folosite, în mod obişnuit, pentru etalonarea şi controlul procedeelor clinice acceptate.

Acest experiment ilustrează o titrare de precipitare tipică şi o metodă chimică utilizată pentru detectarea punctului său final. Pentru acest tip de titrare, detectarea punctului final

se poate realiza și printr-o serie de metode instrumentale care dau rezultate foarte bune. În cadrul acestui procedeu, ca indicator se folosește diclorfluoresceina. Pentru a întîrzia coagularea precipitatului și pentru a conferi acestuia o suprafață adsorbantă, se adaugă dextrină.

Procedeul: Se prepară și se standardizează o soluție de nitrat de argint conform următoarelor instrucțiuni. În 250 ml de apă distilată se dizolvă circa 4,3 g de nitrat de argint și se depozitează într-o sticlă de culoare închisă. Se cîntăresc cu acuratețe trei porții de NaCl uscat, în trei pahare Erlenmeyer de 250 ml și se dizolvă fiecare în 50 ml de apă distilată. În fiecare pahar se adaugă 10 picături de soluție de diclorfluoresceină și 0,1 g de dextrină solidă. Soluția trebuie să fie neutră spre slab acidă. Se titrează fiecare din cele trei probe pînă la punctul final dat de indicator (precipitatul își schimbă culoarea din alb în roz) și se calculează concentrația soluției standard.

Instructorul va pune la dispoziție o probă pentru analiza clorului. Proba se usucă timp de 1 oră la 110°C. După răcire, din ea se prelevează și se cîntăresc, cu acuratețe, trei porții de 0,5 g fiecare, care se dizolvă în cîte 50 ml de apă distilată. Se adaugă indicatorul și dextrina, în cantitățile menționate anterior și se titrează cu soluția de nitrat de argint.

Se calculează procentul de Cl din proba inițială.

22. Analiza magneziului și calciului din apa dură și cojile de ou

Referințe: Capitolele 3, 15, 16 și 30.

Introducere: În cadrul acestui experiment duritatea apei (Mg-Ca) este analizată prin titrare cu EDTA. Proba de apă nu va conține Fe^{3+} sau alți ioni metalici care interferează. În acest caz nu va fi necesară realizarea unui efect de mascare cu CN^-.

Procedeul: Prepararea unei soluții standard de EDTA 0,05 F. EDTA se procură sub formă de sare disodică dihidratată. Această sare este uscată la o temperatură de 70°C, timp de 1 oră și apoi, răcită. Se cîntărește cu atenție o porție de 9,3 g, într-un balon cotat de 500 ml și se diluează la volum cu apă distilată. (Concentrația exactă trebuie să fie calculată corespunzător cu greutatea exactă a porției luate).

Analiza Ca și Mg dintr-o probă necunoscută. Proba supusă analizei, introdusă într-un balon cotat se diluează la volum. Se măsoară cu atenție o fracțiune de 25 ml și se adaugă 5 ml de soluție tampon NH_3/NH_4Cl avînd pH-ul egal cu 10, și o cantitate suficientă de negru de eriocrom T solid (indicatorul și Na_2SO_4 sînt amestecate într-un raport de 1 : 200) pentru a conferi soluției o culoare corespunzătoare. Se titrează cu soluție standard de EDTA pînă cînd culoarea virează din roșu în albastru. E bine să se utilizeze un pH-metru pentru a ne asigura că pH-ul își păstrează valoarea (pH=10) pe parcursul titrării.

Rezultatele se notează sub formă de mg de Mg/ml de soluție analizată.

Analiza Ca și Mg din cojile de ouă. Se sparg ouăle, se aruncă albușul și gălbenușul, iar cojile se spală bine cu apă distilată. Cojile se usucă în aer liber, timp de cîteva zile și apoi sînt pisate, într-un mojar, pînă se obține o pulbere fină.

Se cîntăresc, în creuzete de porțelan, trei probe de 0,100 g fiecare, care sînt calcinate la 700°C, într-un cuptor cu muflă, timp de cel puțin 16 ore. După aceea, creuzetele sînt răcite și se adaugă, cu atenție, cîte 2 ml de apă și 1 ml de HCl 12 *F*. După ce reziduul s-a dizolvat, soluția este transferată într-un pahar de laborator și titrată cu soluție standard de EDTA, utilizînd procedeul descris mai înainte.

Se calculează cantitatea de Ca, în mg de Ca per gram de coajă de ouă. În funcție de tipul de ouă, din conținutul de Mg-Ca din coajă, circa 93% îl reprezintă Ca. Trebuie remarcat și faptul că nu s-a ținut cont de interferențele altor ioni metalici, care pot fi prezenți sub formă de urme.

23. Titrarea EDTA a zincului și a altor metale de tranziție

Referințe: Capitolele 3, 15, 16 și 30.

Introducere: Naftil azoxina S (NAS) este un indicator folosit pentru titrări EDTA în cazul a 25 de metale diferite. Acestea sînt date în tabelul 15.8.

În cazul titrării directe, culoarea virează de la galben pal la roz pal. În cazul unor metale, schimbarea culorii nu este suficient de pronunțată și, din această cauză, în probă se adaugă o cantitate mică, măsurată de Zn sau Cu. În acest caz, din volumul total de EDTA adăugat trebuie să se scadă o cantitate care corespunde cu ml de EDTA necesari pentru compensarea zincului sau cuprului.

Procedeul: O probă conținînd circa 0,1—0,2 mmoli de ion metalic care trebuie titrat este dizolvată și diluată la aproximativ 100 ml. Se adaugă cîteva picături de soluție tampon de piridină și se ajustează pH-ul la valoarea de circa 6. Se adaugă 1···2 picături de soluție apoasă

de indicator NaS 0,5% în procente de masă și se titrează cu soluția standard de EDTA 0,01 *F*. Soluția standard de EDTA se prepară așa cum s-a descris în experimentul nr. **22.**
Se calculează cantitatea de Zn din proba analizată, în mg de Zn.

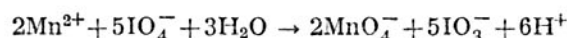
24. Analiza spectrofotometrică a manganului

Referințe: Capitolele 3, 12, 17, 19 și 30.

Introducere: Ionul de mangan (II) și sărurile sale obișnuite sînt incolore. Totuși, oxidarea Mn^{2+} la Mn^{7+} produce specia de MnO_4^- de culoare purpurie. Această culoare este foarte intensă și, în consecință, pot fi detectate cantități mici de mangan. Puțini ioni anorganici simpli, obișnuiți posedă această proprietate. De exemplu, soluțiile de Co^{2+}, Cu^{2+} și Ni^{2+} au o culoare roz, albastră și respectiv verde, totuși, culorile nu sînt foarte intense (absorbtivitățile molare sînt mici).

Această metodă are o largă utilizare pentru analiza manganului și este aplicată în cazul multor aliaje metalice sau probe de minereu în care Mn este un constituent minor.

Pentru oxidarea manganului pot fi folosite cîteva metode. Se pare că cele mai bune rezultate se obțin prin folosirea metaperiodatului de potasiu. Acest agent oxidant are următoarele avantaje: nu necesită utilizarea unui catalizator, este stabil pentru o lungă perioadă de timp și conduce la obținerea unor produși solubili. Reacția este următoarea:



$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$$

Ionul de Cl^- trebuie să fie absent, deoarece va fi oxidat la forma de clor (gazos). De asemenea, pentru a asigura oxidarea completă la MnO_4^-, este important să se mențină o aciditate înaltă; la o aciditate scăzută se formează MnO_2.

Procedeul: Soluția este primită de la instructor într-un balon cotat de 100 ml pe care s-a lipit o etichetă cu numele celui care execută analiza. Soluția primită se diluează la volum cu apă distilată. În două pahare de laborator separate se pipetează, cu atenție, fracțiunide 5 ml și respectiv 10 ml din soluția analizată. Se adaugă 15 ml de HNO_3 concentrat, 20 ml de apă, 0,5 g de KIO_4 și se fierbe timp de 3—5 minute.

Se răcește la temperatura camerei, se transferă într-un balon cotat de 100 ml și se diluează la volum. În același mod se prepară o serie de standarde (4). Se măsoară absorbanța soluției analizate și a standardelor la 530 nm, ca probă oarbă utilizîndu-se apa ca probă oarbă (blank)

Se notează concentrația de Mn în mg Mn/ml de soluție analizată.

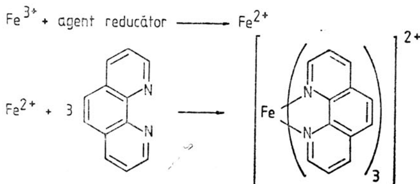
Dacă trebuie analizat conținutul de Mn dintr-o probă de oțel, procedeul trebuie să includă și o tehnică specială pentru dizolvarea probei. Aceasta va fi explicată de instructor.

25. Analiza spectrofotometrică a fierului cu 1, 10-Fenantrolina

Referințe: Capitolele 3, 15, 17, 19 și 30.

Introducere: Pentru analiza spectrofotometrică a fierului se pot folosi diverși reactivi. Se pare că cel mai utilizat este 1, 10 fenantrolina (I) și derivații săi. Acești reactivi sînt foarte sensibili și sînt folosiți, mai ales, la analiza fierului pentru nivele sub formă de urme. Cu ajutorul 1, 10 fenantrolinei poate fi analizată prezența fierului, la un nivel sub formă de urme, în aliaje, minereuri, minerale, diverse produse comerciale și farmaceutice, precum și în probe biologice. Totuși, în cazul probelor biologice, fierul trebuie să fie mai întîi eliberat din puternica sa legătură cu substanțele chimice organice complexe din proba biologică.

În cadrul procedeului prezentat, fierul trebuie să fie convertit cantitativ la starea de oxidare Fe^{2+}. Se adaugă 1, 10 fenantrolină și se formează un complex, intens colorat, între Fe^{2+} și 1, 10 fenantrolină. Pentru aceste etape, reacțiile sînt următoarele:



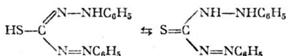
În mod uzual, ajustarea stării de oxidare se realizează cu clorhidrat de hidroxilamină. Deşi există şi alte metode de reducere Fe^{3+} la Fe^{2+}, clorhidratul de hidroxilamină este cel mai bun deoarece nu interferează în măsurătorile de absorbţie. Intensitatea culorii complexului este foarte sensibilă la *p*H. De aceea, *p*H-ul soluţiei trebuie controlat cu multă atenţie.

Procedeul: Soluţia este primită de la instructor într-un balon cotat de 100 ml, pe care s-a lipit o etichetă cu numele celui care execută analiza. Soluţia primită se diluează la volum cu apă distilată. Se pipetează cu atenţie, în baloane cotate de 100 ml separate, fracţiuni de 10; 15 şi 20 ml din soluţia analizată. Se adaugă 10 ml de soluţie saturată de acetat de sodiu, 10 ml de soluţie de clorhidrat de hidroxilamină 10%, se aşteaptă 5 minute, după care se adaugă şi 10 ml de soluţie de 1, 10-fenantrolină 0,1%. Se lasă soluţia liniştită timp de 10 minute, după care se diluează la volum şi se citeşte absorbanţa la 510 nm, utilizînd apa ca probă oarbă (blank) Standardele se prepară în acelaşi mod, utilizînd fracţiuni de exact 1; 2; 3; 4 şi 5 ml (în baloane cotate de 100 ml) sau o soluţie de fier conţinînd 100 ppm Fe. Rezultatele se notează sub formă de ppm de Fe în soluţia analizată.

26. Analiza spectrofotografică a plumbului cu ditizonă

Referinţe: Capitolele 3, 17, 19, 27 şi 30.

Introducere: În soluţie, ditizona (difeniltiocarbazona) se află sub formă de amestec tautomer



$$HS{-}C(=N{-}NHC_6H_5)(N{=}NC_6H_5) \rightleftarrows S{=}C(NH{-}NHC_6H_5)(N{=}NC_6H_5)$$

Ea formează complecşi cu mulţi ioni metalici şi poate fi utilizată pentru analiza lor pe cale spectrofotometrică, la nivele de ordinul microgramelor. Principala aplicaţie o reprezintă analiza bismutului, cuprului, plumbului şi mercurului. Selectivitatea este obţinută prin controlul *p*H-ului şi utilizarea agenţilor de mascare. Întrucît complecşii metalici sînt insolubili complexul este extras într-un solvent organic.

În cadrul acestei analize se pun două probleme principale:

(1) reactivul este foarte sensibil şi trebuie luate măsuri pentru a evita introducerea impurităţilor de ioni metalici;

(2) reactivul se oxidează uşor la difeniltiocarbadiazonă, $S{=}C(N{=}NC_6H_5)_2$, care nu formează complecşi metalici.

Procedeul: Soluţia analizată se obţine de la instructor într-un balon cotat de 100 ml şi se diluează la volum. Din această soluţie se ia o fracţiune de 10,0 ml în care se adaugă 75 ml de soluţie de $NH_3{-}Na_2SO_3$. (Aceasta se prepară diluînd la 100 ml, 35 ml de NH_3 concentrat şi 0,15 g Na_2SO_3). *p*H-ul este ajustat la o valoare=9,4, cu HCl diluat sau NH_3. Se transferă apoi, soluţia la o pîlnie separatoare, şi se adaugă 8,0 ml de ditizonă 0,005% în $CHCl_3$. Se mai adaugă 15 ml de $CHCl_3$, se agită bine amestecul, se lasă să se separe fazele şi apoi stratul de cloroform este scurs, într-un balon volumetric de 25 ml. După ce se diluează la volum cu $CHCl_3$, se citeşte absorbanţa la 510 nm. Trebuie să se prepare o probă oarbă din toţi reactivii, minus proba de plumb.

Se trasează o curbă de etalonare pe baza unei soluţii standard de clorură de plumb pură, obţinută prin dizolvarea a 0,0060 g de $PbCl_2$ într-un litru de apă. Din această soluţie se iau fracţiuni care sînt tratate aşa cum s-a descris în procedeul de mai sus. Se calculează concentraţia plumbului din soluţia analizată în g de Pb/ml şi absorbtivitatea molară pentru complexul Pb-ditizonă.

27. Analiza spectrofotometrică a fosforului din cojile de ouă

Referinţe: Capitolele 3, 17, 19 şi 30.

Introducere: Determinarea conţinutului de fosfor din fluidele biologice, îngrăşăminte, molecule organice şi din produsele industriale este o analiză foarte importantă. În cadrul acestui experiment se analizează, printr-un procedeu spectrofotometric, fosforul anorganic sub formă de fosfat, la un nivel sub formă de urme; din cojile de ouă. Acelaşi procedeu, cu unele mici modificări, este utilizat şi în laboratoarele clinice pentru analizele de rutină necesare determinării fosfatului anorganic din fluidele biologice.

Ionul de fosfat şi ionul de molibdat (MoO_3^{2-}) reacţionează formînd ca produs al reacţiei, fosfomolibdat $[PO_4 \cdot 12MoO_3]^{3-}$. Acest produs este redus la un material de structură necunoscută denumit albastru de molibden, care conferă soluţiei o culoare albastră. În acest scop pot fi folosiţi diverşi agenţi de reducere. Cei mai utilizaţi sînt hidrosulfatul de hidrazonă; $SnCl_2$; acidul 1, 2, 4-aminonaftosulfonic şi acidul ascorbic.

*Procedeul**: Se sparg ouăle, se aruncă albuşul şi gălbenuşul, iar cojile sînt spălate foarte bine cu apă distilată. Apoi, cojile se usucă în aer liber, timp de cîteva zile, după care sînt pisate într-un mojar pînă cînd se obţine o pulbere fină. Se cîntăresc, cu atenţie, în creuzete de porţelan, trei probe de 0,250 g fiecare, care sînt calcinate la 700°C, într-un cuptor cu muflă, timp de cel puţin 16 ore. După aceea, creuzetele sînt răcite şi se adaugă, cu atenţie, 2 ml de apă şi 1 ml de HCl 12 *F*. După ce reziduul s-a dizolvat, soluţia este transferată într-un balon cotat de 100 ml şi diluată la volum.

Se ia o fracţiune de 5,00 ml şi se transferă într-un balon cotat de 50 ml. După aceea, se adaugă 5 ml de soluţie de molibdat de sodiu şi 3 ml de soluţie reducătoare, agitîndu-se bine. Amestecul este diluat la volum şi, după ce se aşteaptă cel puţin 6 minute pentru formarea şi stabilizarea culorii (timpul trebuie să fie acelaşi atît pentru standard, cît şi pentru soluţia analizată), se determină absorbanţa la 660 nm. Se va folosi o probă oarbă utilizînd toţi reactivii minus standardul de fosfor.

Soluţia de molibdat se prepară dizolvînd 12,5 g de molibdat de amoniu în circa 100 ml de apă, care se adaugă în 150 ml de H_2SO_4 5 *F*.

Se diluează pînă la un volum total de 500 ml şi se amestecă foarte bine. Soluţia este stabilă dacă este păstrată într-un recipient închis.

Soluţia reducătoare se prepară dizolvînd acid ascorbic în apă, într-un raport de 1 g per 100 ml sau o soluţie 1%.

Se trasează o curbă de etalonare prin diluarea unei soluţii standard conţinînd 200 mg P/litru. (De asemenea, soluţia trebuie să conţină şi 8 ml de HCl conc./litru). Ca surse pentru fosfor se pot folosi reactivi analitici, ca de exemplu: NaH_2PO_4, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, K_2HPO_4 sau KH_2PO_4.

Se calculează cantitatea de P, în mg P/g de coajă de ou.

28. Analiza spectrofotometrică simultană a unui amestec de permanganat şi bicromat

Referinţe: Capitolele 3, 12, 17, 19 şi 30.

Introducere: Dacă unul sau mai mulţi componenţi dintr-un amestec absorb în mod diferit, concentraţia fiecăruia poate fi analizată prin spectrofotometrie, chiar dacă spectrele lor se suprapun. Acest fapt este posibil deoarece absorbanţele sînt aditive. Dacă amestecul conţine doi componenţi, măsurătorile vor fi efectuate la două lungimi de undă, dacă sînt trei componenţi la trei lungimi de undă etc. Pentru fiecare măsurătoare de absorbţie sînt scrise ecuaţiile conform legii Beers şi, presupunînd că toate absorbtivităţile sînt cunoscute, ecuaţiile sînt rezolvate simultan pentru a afla concentraţia fiecărui component.

În cadrul acestui experiment se analizează, pe cale spectrofotometrică, Cr şi Mn sub formă de $Cr_2O_7^{2-}$ şi, respectiv, MnO_4^- dintr-un amestec. Pentru aceasta sînt necesare următoarele ecuaţii (v. cap. 19):

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1}^{Cr_2O_7^{2-}} \cdot bc^{Cr_2O_7^{2-}} + \varepsilon_{\lambda_1}^{MnO_4^-} \cdot bc^{MnO_4^-}$$
$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^{Cr_2O_7^{2-}} \cdot bc^{Cr_2O_7^{2-}} + \varepsilon_{\lambda_2}^{MnO_4^-} \cdot bc^{MnO_4^-}$$

Deşi în cadrul acestui experiment măsurătorile sînt făcute în domeniul vizibil, procedeul general poate fi aplicat şi pentru măsurători în domeniile ultraviolet şi infraroşu.

Procedeul: Se pun la dispoziţie soluţii standard de $K_2Cr_2O_7$ (0,003 *F*) şi $KMnO_4$ (0,002 *F*) în H_2SO_4 0,25 *F*. Se prepară cu atenţie soluţii diluate în H_2SO_4 0,25 *F*, din fiecare soluţie standard şi se înregistrează absorbţia fiecăreia în funcţie de lungimea de undă. Dacă aceasta se face manual, majoritatea punctelor trebuie să fie colectate în domeniile de 440 nm şi 545 nm. Se calculează absorbtivitatea fiecăreia la 440 nm şi 545 nm.

Soluţia analizată este pusă la dispoziţie de instructor într-un balon cotat de 100 ml şi diluată la volum cu H_2SO_4 0,25 *F*. Se înregistrează absorbanţa la 440 şi 545 nm. Pentru toate măsurătorile trebuie să se folosească o probă oarbă de H_2SO_4 0,25 *F*. Se calculează cantitatea de Cr şi Mn, în mg de Cr sau Mn/ml din soluţia de 100 ml analizată.

Acest procedeu poate fi modificat pentru analiza Mn şi Cr dintr-o probă de oţel. Instructorul va furniza indicaţiile necesare pentru dizolvarea oţelului şi oxidarea Mn şi Cr la MnO_4^- şi, respectiv, $Cr_2O_7^{2-}$ (vezi experimentul nr. 24.)

29. Analiza glucozei din sînge. Studiul variabilelor

Referinţe: Capitolele 3, 17, 19 şi 30.

Introducere: O tehnică experimentală întîlnită adeseori în cadrul analizelor clinice este conversia substanţei analizate într-o specie colorată. După aceea se măsoară absorbanţa sa,

* Pe lîngă cojile de ouă, instructorul poate furniza şi o soluţie cu P necunoscut, într-un balon cotat.

iar concentrația este aflată dintr-o curbă de etalonare. În mod frecvent, chimia asociată cu formarea culorii nu este înțeleasă și, din acest motiv, pentru a obține rezultate precise și exacte, parametrii experimentali trebuie să fie controlați și reproduși cu multă atenție. În cadrul acestui experiment este ilustrat un procedeu clinic folosit la analiza glucozei din sînge, scoțîndu-se în evidență necesitatea controlului parametrilor experimentali la efectuarea analizelor clinice.

Procedeul: Cu ajutorul unei micropipete se transferă 10 μl de sînge într-o microeprubetă și se adaugă 100 μl de acid tricloracetic 3 %. Se amestecă cu un vibrator, după care soluția se lasă liniștită timp de cîteva minute. Se centrifughează, se extrag cu o micropipetă 40 μl de lichid supernatant și se transferă într-o microeprubetă. Se adaugă 200 μl de reactiv *o*-toluidină*, se astupă etanș cu parafină și se plasează în apă clocotită timp de exact 8 minute. Se răcește rapid cu apă de la robinet, se așteaptă exact 10 minute și se măsoară absorbanța, într-o microcuvă, la 630 nm.

Se prepară un standard dizolvînd 0,100 g de glucoză uscată în 100 ml de soluție saturată de acid benzoic. Se extrag 10 μl de standard și se tratează exact în același mod ca și proba analizată. După aceea se măsoară absorbanța și se calculează concentrația de glucoză din proba inițială (în mg de glucoză 100 ml de sînge).

Variabile asociate cu metoda: În cadrul acestei metode ies în evidență o serie de variabile care pot afecta analiza. Concepeți o serie de experimente care să demonstreze motivele pentru care procedeul necesită următoarele:

1. De ce, după ce se adaugă agentul de formare a culorii, amestecul este plasat în apă clocotită timp de exact 8 minute?
2. De ce, după ce proba este răcită cu apă de la robinet, se așteaptă timp de 10 minute înainte de a se efectua măsurătoarea spectrofotometrică.
3. De ce absorbanța este măsurată la 630 nm?
4. Care este nivelul concentrației de *o*-toluidină necesar?

Înainte de a începe experimentele, prezentați și procedeele la care v-ați gîndit și discutați-le cu instructorul laboratorului. Dacă nu aveți la dispoziție microechipament, experimentul poate fi realizat și la scară de mililitri. Proba de sînge va fi înlocuită cu o probă de glucoză de concentrație necunoscută.

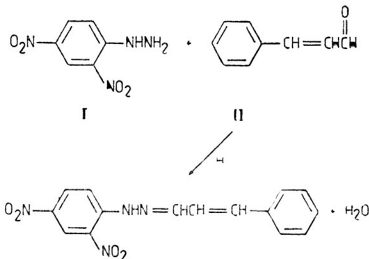
30. Analiza spectrofotometrică a aldehidelor și cetonelor

Referințe: Capitolele 3, 17, 19 și 30.

Introducere: Pentru convertirea unei molecule organice într-un derivat care absoarbe în domeniul vizibil, se pot folosi mai multe reacții. În aproape toate cazurile, aceste reacții nu sînt specifice numai pentru un singur compus organic, ci sînt valabile pentru toți compușii conținînd aceleași poziții de reacție. Totuși, vitezele de reacție sînt diferite și, adesea, sînt afectate de alte caracteristici structurale ale moleculei.

Acest experiment este tipic pentru formarea de derivați și pentru analiza ulterioară prin măsurători de absorbție. Formarea culorii se bazează pe reacția dintre 2, 4-dinitrofenilhidrazina (I) și un compus carbonilic în soluție acidă.

În cadrul acestui experiment se va analiza aldehida cinamică (II). Stoechiometria este dată de reacția



* Reactivul se prepară dizolvînd 0,270 g tiouree și 10 ml *o*-toluidină în 90 ml acid acetic glacial.

Reacția este folosită în mod obișnuit și pentru analiza altor aldehide și cetone, inclusiv a multor steroizi.

Procedeul: Soluția de 2, 4-dinitrofenilhidrazină (2, 4 DNP) se prepară adăugînd 1 g de 2, 4-DNP și cîteva picături de HCl concentrat în 100 ml de MeOH apoi se refluxează timp de aproximativ 2 ore sau pînă cînd se dizolvă. Dacă este astupată etanș soluția este stabilă cîteva luni, dacă nu, ea trebuie să fie utilizată într-o perioadă de una-două săptămîni.

Aldehida cinamică va fi primită, de la instructor, într-un balon cotat de 25 ml și se diluează la volum cu MeOH. Se ia o fracțiune de 5 ml și se transferă cu grijă într-o eprubetă mare în care se mai adaugă 1 ml de reactiv 2, 4-DNP și 2 picături de HCl concentrat. Se introduce eprubeta în apă fiartă și se încălzește cu atenție timp de 10 minute. După răcire, soluția, care trebuie să aibă o culoare foarte închisă, este transferată într-un balon cotat de 25 ml. Eprubeta este spălată cu MeOH, se adaugă 5 ml de NaOH 10% în MeOH 80% și întreaga soluție este diluată la volum cu MeOH. Soluția trebuie să aibă culoarea vinului roșu, iar absorbanța se citește la 480 nm. Curba de etalonare se obține în același mod, prin diluarea soluției standard de aldehidă cinamică ($1 \times 10^{-4} F$) pusă la dispoziție de către instructor. Măsurătorile trebuiesc făcute față de o probă oarbă conținînd toți reactivii, cu excepția aldehidei.

Se calculează cantitatea de aldehidă cinamică din cei 25 ml de soluție analizată în mg de aldehidă cinamică per ml de soluție analizată. De asemenea se înregistrează absorbtivitatea molară pentru derivatul aldehidă cinamică — 2, 4-DNP.

31. Analiza sodiului din cîteva probe diferite, prin flamfotometrie

Referințe: Capitolele 3, 17, 20 și 30.

Introducere: Înainte de utilizarea flamfotometriei analiza sodiului, potasiului și a altor metale alcaline implică folosirea unor metode greoaie, necesitînd foarte mult timp. În general titrările volumetrice utile și procedeele gravimetrice sînt limitate numai la cîțiva reactivi. În contrast cu aceasta, metoda flamfotometrică furnizează rezultate rapide, exacte și poate fi aplicată atît pentru analize la nivel sub formă de urme, cît și la nivele semimacro. Metoda este utilizată acum, în mod obișnuit, în laboratoarele clinice și industriale pentru analiza sodiului, potasiului și multor altor metale. În cadrul acestui experiment se trasează o curbă de etalonare a emisiei flăcării în funcție de concentrația de sodiu și se determină conținutul de sodiu pentru cîteva probe analizate (în cadrul analizelor clinice, pentru analiza sodiului și/sau potasiului din sînge, urină și din alte fluide biologice se folosește un standard intern utilizînd litiu).

Procedeul: Se prepară o soluție standard de ion de sodiu prin dizolvarea unei probe dintr-un standard primar de carbonat de sodiu (proba, cîntărită cu atenție, trebuie să fie de circa 0,23 g), într-o cantitate mică de HCl diluat, diluîndu-se apoi la 1 l, într-un balon cotat (0,1 g Na/litru sau 100 ppm Na) (deoarece va apare fenomenul de efervescență, combinarea acidului cu carbonatul de sodiu trebuie făcută cu multă atenție, evitîndu-se pierderile). Prin diluarea soluției standard de sodiu, se prepară o serie de soluții conținînd 4, 7, 10, 15, 25 și 40 ppm. Pentru fiecare soluție standard se măsoară de șase ori emisia flamei la 589 nm, conform explicațiilor date de instructor. Pentru fiecare standard, datele sînt evaluate în mod statistic și se reprezintă grafic curba de etalonare.

Instructorul va pune la dispoziție o soluție necunoscută, aceasta trebuind să fie diluată pînă cînd emisia sa cade în domeniul curbei de etalonare. De asemenea, trebuie să se analizeze și conținutul de sodiu al apei de la robinet. Fiecare probă se măsoară de șase ori, iar datele obținute se tratează în mod statistic.

Prin același procedeu se poate analiza conținutul de sodiu din probele biologice. De exemplu, serumul normal va conține 138—146 mmoli de sodiu/litru, în timp ce conținutul de sodiu din urină variază în limite foarte largi (un adult normal va elimina aproximativ 75—200 mmoli de sodiu în 24 ore). Urina sau serumul nu necesită un tratament special. Prin urmare, mărimea fracțiunii luate și diluarea cu apă se va face astfel ca emisia flăcării să cadă în intervalul curbei de etalonare.

Pentru soluțiile de probă analizate rezultatele se vor exprima sub formă de ppm de sodiu, în timp ce pentru probele biologice rezultatele se vor exprima sub formă de mmoli de sodiu/litru de probă.

Variabile care trebuie luate în considerare

Intensitatea emisiei sodiului în flacără se va schimba în funcție de următorii parametri:

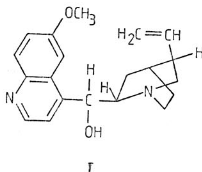
1. Lățimea fantei. Lățimea optimă a fantei se va determina observînd intensitatea emisiei în funcție de lățimea fantei.

2. Raportul combustibil/oxigen. Acest raport optim se va determina ținînd constant debitul de combustibil și variind debitul de oxigen, în timp ce, în flamă, este pulverizată o soluție conținînd 10 ppm sodiu. Apoi, în timp ce se menține constant debitul de oxigen se variază debitul de combustibil. Se reprezintă grafic emisia sodiului, atît în funcție de debitul de combustibil, cît și în funcție de debitul de oxigen, determinîndu-se astfel raportul optim.

32. Analiza chininei prin fluorescență

Referințe: Capitolele 3, 17, 21 și 30.

Introducere: Cele mai frecvente aplicații ale fluorescenței în chimia anorganică sînt folosite pentru analiza ionilor metalici sub formă de complecși organici fluorescenți. În chimia organică există multe tipuri individuale de molecule organice, care prezintă fluorescență sau care pot fi convertite în molecule fluorescente. Trei astfel de molecule, analizate în mod uzual în industria farmaceutică, sînt: riboflavina (vitamina B_2), thiamina (vitamina B_1) și chinina (I).



Procedeul: Atît pentru analiza probei necunoscute, cît și pentru obținerea curbei de etalonare se folosește același procedeu.

Soluția standard de chinină este preparată dizolvînd 0,100 g de chinină în H_2SO_4 0,05 *F* diluîndu-se apoi la volum cu H_2SO_4 0,05 *F*, într-un balon cotat de 1 litru.

Se măsoară cu atenție o fracțiune de 10 ml din soluția standard și se diluează la 1 litru, într-un balon cotat, cu H_2SO_4 0,05 *F*. Din această soluție se măsoară cu atenție fracțiuni de la 10 ml la 60 ml, care sînt transferate în baloane cotate de 100 ml și diluate la volum cu H_2SO_4 0,05 *F*. Se măsoară fluorescența acestor soluții la o lungime de undă de 480 nm. Modul de utilizare al fluorometrului va fi explicat de instructor.

Soluția supusă analizei este furnizată într-un balon cotat de 100 ml și trebuie diluată la volum cu H_2SO_4 0,05 *F*. Concentrația sa se determină măsurînd fluorescența soluției și utilizînd curba de etalonare.

Se calculează conținutul de chinină din soluția analizată în miligrame de chinină per mililitru de soluție.

33. Interpretarea spectrelor de infraroșu

Referințe:

a. „Sadtler Standard Spectra" Sadtler Research Laboratories Philadelphia, Pa.

b. C. E. Meloan: „Elementary Infrared Spectroscopy" Macmillan, New York, 1963.

c. R. Silverstein și G. Bassler: „Spectrometric Identification of Organic Compounds", Wiley, New-York, 1967.

d. Capitolul 18.

Procedeul: Se va obține o serie de spectre de la instructor. Utilizînd referințele menționate, se vor identifica grupurile funcționale prezente în fiecare spectru. Se vor sugera structurile posibile pentru fiecare dintre molecule.

34. Separarea albastrului de metilen și a fluoresceinei prin cromatografia pe coloană

Referințe: Capitolele 22, 23 și 30.

Introducere: Cromatografia pe coloană este o tehnică care poate fi aplicată pentru separarea multor amestecuri complexe. În cadrul acestui experiment se vor separa albastrul de metil și fluoresceina și va fi observat efectul agentului de eluție.

Procedeul: Se prepară o emulsie din 25 g de alumină (neutră, de 100—200 mesh) în alcool etilic. După ce se astupă capătul final al coloanei (2 cm diam. × 25 cm) cu un dop de vată de sticlă, se toarnă emulsia în coloană, lovindu-se ușor pentru a se elimina bulele de aer. După ce se depune alumina, se lasă să se scurgă etanolul, cu 25 mm sub nivelul superior al coloanei. Nu se lasă niciodată coloana uscată.

Se prepară un amestec colorant dizolvînd cîte 5 mg de albastru de metilen și de fluoresceină (sare de sodiu) în 5 ml de alcool etilic. Se lasă să se scurgă eluentul din coloană pînă

la 1 mm față de partea superioară a umpluturii de alumină. Se oprește apoi, imediat curgerea eluentului și se adaugă cu atenție soluția colorată, pe la partea superioară a coloanei, folosind un picător. Se lasă materialul să treacă prin coloană scurgîndu-se astfel încît soluția să fie la o distanță de 1 mm față de alumină. Se adaugă 2 ml de alcool etilic și se scurge din nou pînă la înălțimea corespunzătoare. Se umple tubul cu alcool etilic și se eluează albastrul de metil din coloană. Eluentul se colectează în fiole, în fracțiuni de 5 ml.

După ce s-a colectat tot albastrul de metilen, notați concentrația relativă din fiecare fiolă cu cifre de la 1 la 10 (în funcție de intensitatea albastrului). Pentru a obține cromatograme se reprezintă grafic concentrația relativă a fiecărei fiole în funcție de numărul tubului.

Se repetă experimentul utilizînd ca agenți de eluție un amestec de 50% apă/50% alcool etilic și apă în proporție de 100%. Se compară datele obținute pentru cei trei agenți de eluție folosiți.

35. Parametrii care influențează separarea unui amestec de hidrocarburi

Referințe: Capitolele 22, 24 și 30.

Introducere: Cromatografia de gaze este una din metodele de separare cele mai prețioase, dezvoltate pînă acum. Totuși, metoda implică optimizarea anumitor parametri care au o influență directă asupra separării amestecurilor. În cadrul acestui experiment vor fi determinate efectele temperaturii coloanei și debitului gazului purtător asupra separării unei serii de hidrocarburi.

Procedeul: Se prepară 5 ml dintr-un amestec de pentan, hexan și heptan (1 : 1 : 1), se introduce și se astupă ermetic într-un flacon echipat cu un septum de cauciuc.

Se ajustează următorii parametri, pe cromatograful de gaze, utilizînd o coloană adecvată (2 m, 10% SE 30, 10% OV-1 sau 10% tri-*m*-cresilfosfat):

1. Temperatura coloanei, 60°C.
2. Temperatura blocului de injectare, cel puțin 150°C.
3. Temperatura detectorului, cel puțin 150°C.
4. Debitul gazului, 60 cm^3/min.

După ce instrumentul a ajuns la echilibru, se injectează o probă de 2 μl din amestecul de hidrocarburi. Se marchează momentul injecției pe urma lăsată de înregistrator și se efectuează eluția celor 3 componenți.

Se repetă experimentul, schimbînd numai temperatura coloanei la 90°C, 110°C, 125°C și 150°C în timp ce debitul se menține constant la 60 cm^3/min.

Se determină care este temperatura optimă (la care separarea se produce într-o perioadă de timp minimă) și se ajustează coloana la această temperatură. Se obțin cromatogramele amestecului de hidrocarburi pentru această valoare a temperaturii gazului purtător.

Se va obține de la instructor un amestec necunoscut conținînd toate hidrocarburile sau una dintre ele. Se injectează o probă de 2 μl și se determină în mod calitativ din ce este constituită proba.

Prin integrarea ariilor picurilor, se va determina conținutul fiecărui component, în procente. (Răspunsul detectorului pentru fiecare component poate fi determinat prin utilizarea unui amestec de hidrocarburi în proporție de 1 : 1 : 1).

36. Separarea aminoacizilor prin cromatografia pe hîrtie

Referințe: Capitolele 22, 25 și 30.

Introducere: Cromatografia pe hîrtie este o metodă utilizată pentru separarea unor amestecuri complexe de medicamente, ioni metalici, aminoacizi și coloranți. Domeniul său de utilizare este limitat numai de numărul hîrtiilor și a agenților de eluție disponibili.

O aplicație clasică a cromatografiei pe hîrtie este separarea aminoacizilor. Proba este aplicată pe hîrtie, eluată și apoi revelată prin reacția cu ninhidrină, formîndu-se o culoare purpurie sau brună. Analiza calitativă se face prin calcularea valorilor R_f pentru fiecare spot. Analiza cantitativă poate fi realizată prin compararea intensității culorii cu standarde.

Procedeul: Se prepară cîte o soluție de 0,1 g/100 ml de valină, threonină, glicină, cistină și izoleucină. Porniți o plită și lăsați-o să ajungă la temperatura de lucru. Se va obține de la instructor o bucată de hîrtie cromatografică avînd dimensiunile 200 × 250 mm și, pe latura de 250 mm, la 12 mm de la partea de jos se fac șase mici cercuri echidistante, cu ajutorul unui creion de plumb. Hîrtia nu va fi manipulată cu mîinile goale, deoarece pe hîrtie se vor transfera aminoacizi. Pentru acest experiment se vor folosi obligatoriu clești sau mănuși chirurgicale).

La partea superioară a hîrtiei se va nota numele fiecăruia dintre cei cinci aminoacizi, al șaselea fiind notat drept necunoscut.

Într-un cerc se depun trei picături mici dintr-un aminoacid, uscîndu-se cu grijă deasupra plitei după fiecare picurare.

Se repetă depunerea pentru fiecare aminoacid (cîte 3 picături/cerc). Se va obține de la instructor un amestec necunoscut de aminoacizi și se aplică în ultimul cerc (de 3 ori).

Hîrtia se rulează sub formă de cilindru (toate spoturile trebuind să fie la partea inferioară) și se fixează la partea de sus și la partea de jos. Într-un pahar de laborator de 800 ml se introduce un amestec de 95 % alcool etilic — 5 % apă, pînă se umple circa 6—7 mm și se acoperă cu o sticlă de ceas. Se lasă sistemul să ajungă la echilibru (circa 10 minute) și se introduce cilindrul de hîrtie în pahar. Se acoperă paharul și se lasă ca agentul de eluție să urce circa 150 mm. Se scoate hîrtia și se marchează imediat poziția frontului de solvent, cu ajutorul creionului de plumb.

După ce cromatograma s-a uscat, se pulverizează hîrtia cu soluție de ninhidrină 0,2 % în apă saturată cu alcool butilic. Se usucă cromatograma deasupra plitei, pînă cînd se developează spoturile colorate.

Se calculează valorile R_f ale aminoacizilor și spoturile pentru amestecul necunoscut. Se identifică, în mod calitativ, compoziția amestecului necunoscut.

37. Separarea vitaminelor prin cromotografia pe strat subțire

Referințe: Capitolele 22, 25 și 30.

Introducere: Din punct de vedere experimental, cromatografia pe strat subțire este o metodă eficientă de separare a amestecurilor complexe. Metoda se aplică, în special, pentru detectarea impurităților în cazul dozărilor farmaceutice exacte, la detectarea și izolarea drogurilor interzise și la separarea amestecurilor organice sintetice.

Cromatografia pe strat subțire este similară cu cromatografia pe hîrtie, deoarece în ambele cazuri proba este aplicată pe o suprafață plană acoperită. Proba este apoi separată prin eluție și detectată printr-o reacție chimică de formare a culorii sau prin fluorescență. Amestecul este analizat calitativ prin calcularea valorilor R_f pentru spoturile respective. Analiza cantitativă a spoturilor se face prin intensitatea fluorescenței sau intensitatea culorii compusului de pe placă. Fiecare metodă necesită prepararea unor standarde.

Procedeul: Se vor obține de la instructor șase plăci TLC 20 × 3 cm acoperite cu silicagel ^{254}F, cîte 1 ml din următoarele soluții (0,01 g/ml) de vitamina E, acid ascorbic, vitamina D_3, nicotinamidă, *dl*1-α-tocopherol, vitamina A acetat și o soluție necunoscută. Utilizînd un tub capilar, pe fiecare placă se va aplica una dintre soluții, se lasă să se evapore solventul și se introduce într-o cameră de developare care conține un amestec 80/20 de ciclohexan/dietil eter.

Se lasă ca solventul să se deplaseze circa 15 cm, se scoate și se marchează frontul de solvent cu un creion. După ce plăcile au fost lăsate să se usuce, cromatogramele se plasează sub o lumină UV de unde scurte (254 nm) și vitaminele vor fi observate sub forma unor spoturi de culoare închisă pe un fundal verde fluorescent*. Se încercuiește fiecare spot, se calculează valorile R_f și se determină compoziția soluției necunoscute.

38. Separarea unui constituent minor în prezența unui component major

Referințe: Capitolele 15, 22, 26 și 30.

Introducere: În mod frecvent, scopul analizelor metalice îl reprezintă determinarea constituenților metalici minori prezenți în probă. Acest tip de analiză este necesar, deoarece constituenții metalici minori pot influența proprietățile fizice și chimice ale metalului de bază. Adesecori prin introducerea unor concentrații minore din alte metale, se obțin proprietăți metalurgice îmbunătățite sau mai defavorabile.

În cadrul acestui experiment, un amestec Co-Zn 100 : 1 este separat pe o coloană de rășină anionică, iar cantitatea Zn prezentă în probă este determinată printr-o titrare EDTA. Condițiile pentru titrarea EDTA (vezi experimentul nr. 22) nu permit titrarea zincului în prezența cobaltului sau viceversa. Așadar, dacă separarea nu este completă, se obțin rezultate slabe.

---

* Altă metodă de vizualizare a compușilor separați constă în pulverizarea cu o soluție de clorură de stibiu (III) în cloroform (20 g/100 ml). Totuși, cloroformul trebuie tratat timp de 3 ore cu oxid de aluminiu activat bazic (100 g/litru de cloroform), înainte ca soluția să fie preparată. După pulverizare, vitamina A va căpăta imediat o culoare albastră cu atenuare rapidă, vitamina D va căpăta, în mod gradat, o culoare galben-portocalie, iar vitamina E va fi vizibilă numai după încălzirea plăcii la 100°C, timp de 5 minute.

Procedeul: Proba, obţinută de la instructor într-un balon cotat de 100 ml, se va dilua la volum cu HCl 2 *F*.

Coloana se va prepara amestecînd o cantitate de răşină în formă de clor, DOWEX 1×8, 100—200 mesh cu HCl 2 *F* şi turnînd această emulsie într-o coloană de sticlă (~1 cm diametru) (*răşina nu va fi umplută în stare uscată*). Montajul coloanei este ilustrat în fig. 22.5 *a*. Răşina se adaugă sub formă de emulsie, pînă cînd se obţine o înălţime a coloanei de 125—150 mm.

Cantitatea de răşină rămasă nu va fi aruncată, ci va fi înapoiată instructorului. Prin coloană se va continua trecerea de HCl 2 *F* pînă cînd se depune complet patul de răşină. După aceea, se ajustează nivelul de HCl 2 *F* astfel încît să fie cu circa 12—13 mm peste partea superioară a răşinii. Se măsoară cu exactitate o fracţiune de 10 ml de probă şi se trece în coloană cu un debit de 0,5 ml/minut. În coloană proba este spălată bine cu HCl 2 *F* şi se continuă eluţia cu acest amestec pînă cînd se îndepărtează tot Co. Apoi se schimbă agentul de eluţie folosindu-se HCl 0,001 *F* (HCl 0,001 *F* nu se va turna direct în HCl 2 *F* aflat în rezervorul de deasupra coloanei). Prin coloană trebuie să se treacă aproximativ 100 ml de HCl 0,001 *F* sau o cantitate suficientă pentru a elua zincul, iar efluentul se colectează într-un pahar de laborator. În timpul acestui procedeu, debitul trebuie să fie de circa 0,5 ml/minut. Acest efluent trebuie să fie apoi, evaporat cu atenţie, pînă cînd rămîn cîţiva mililitri (pentru înlăturarea HCl în exces), se diluează şi se ajustează *p*H-ul la valoarea 6,0. Zincul din soluţie este apoi titrat cu EDTA, conform procedeului folosit în experimentul nr. 22.

Se calculează cantitatea de Zn, în miligrame de Zn per mililitru şi cantitatea totală de Zn din proba necunoscută, în miligrame de Zn.

39. Analiza electrogravimetrică a cuprului

Referinţe: Capitolele 3, 10, 11, 28 şi 30.

Introducere: Electroliza este una dintre cele mai exacte metode folosite pentru analiza cuprului. În principiu, procedeul implică reducerea Cu (II). la cupru metalic pe un electrod de platină. După ce din soluţie se depune tot cuprul, se cîntăreşte catodul şi se determină cantitatea de cupru din soluţie.

Procedeul: Se obţin, de la instructor, 100 ml de probă şi o pereche de electrozi de platină. Se curăţă electrozii* scufundîndu-i cîteva minute în acid azotic concentrat. Se clătesc cu apă distilată, apoi cu alcool etilic 95%, se usucă la 110°C timp de 15 minute şi după răcire, se cîntăreşte catodul cilindric. După aceea, electrozii se ataşează la aparatul de electroliză. Într-un pahar de laborator de format înalt se pipetează exact 25 ml de soluţie analizată, se adaugă 3 ml de acid sulfuric concentrat şi 1 ml acid azotic concentrat limpede.

Se centrează electrozii în paharul de laborator şi se adaugă apă distilată astfel încît deasupra soluţiei să rămînă expus numai 1 cm din catod. Se porneşte agitatorul şi se reglează nivelul intensităţii curentului la aproximativ 2 A conform instrucţiunilor instructorului. Intensitatea curentului se va micşora, pe măsură ce scade concentraţia cuprului din soluţie. După 45 de minute, se adaugă apă distilată astfel încît să acopere complet electrodul. Dacă în aceste nouă porţiuni se va depune cupru, se continuă electroliza timp de încă 15 minute.

După ce depunerea este completă, se scoate paharul de la aparat (în timp ce se continuă trecerea curentului electric). Se opreşte electroliza şi se scoate catodul. Se clăteşte electrodul cu alcool etilic, se usucă şi se cîntăreşte. Se calculează concentraţia de cupru din soluţia originală, în moli/litru.

Prin această metodă se poate analiza conţinutul de cupru dintr-o probă de alamă sau dintr-un minereu de cupru. Totuşi, înainte de a trece la electroliză este necesar ca proba să fie dizolvată şi să se ajusteze condiţiile experimentale. Dacă trebuiesc analizate astfel de probe, instructorul va furniza detaliile necesare pentru dizolvarea probei.

40. Analiza polarografică a cadmiului

Referinţe: Capitolele 10, 11, 28 şi 29.

Introducere: Polarografia poate fi utilizată pentru analiza multor ioni metalici în cantităţi la nivel de urme. Unul dintre acestea este ionul de cadmiu. De asemenea, ionul de cadmiu este şi un excelent ion de testare pentru evaluarea proprietăţilor experimentale ale metodei polarografice, deoarece reducerea sa este reversibilă şi bine definită. În consecinţă, acest experiment ilustrează analiza polarografică printr-o curbă de etalonare şi parametrii experimentali într-o măsurătoare polarografică.

---

* Electrozii de platină trebuie manipulaţi cu extrem de multă atenţie deoarece sînt fragili. De asemenea, trebuie manipulaţi numai de porţiunea în formă de sîrmă, astfel ca grăsimea de pe mîini să nu contamineze electrozii.

Procedeul: Dintr-o soluție standard, furnizată de către instructor (preparată prin dizolvarea cadmiului metalic pur într-o soluție acidă și diluarea la volum), se prepară o serie de soluții standard avînd o concentrație de ioni de cadmiu de $0,10^{-3}$, 10^{-3}, 10^{-5} și 10^{-6} *F*.

De asemenea, fiecare soluție trebuie să aibă o concentrație de 0,1 *F* în KNO_3 și de 0,01 % în gelatină.

Fiecare soluție este plasată în celula polarografică de testare și oxigenul este îndepărtat insuflînd azot gazos prin soluție, timp de 10—15 minute. Se reglează înălțimea coloanei de mercur, astfel încît debitul să fie de aproximativ 1 picătură la 5 secunde.

Se înregistrează apoi polarograma de la 0 la −2,0 V în conformitate cu instrucțiunile date de instructor. Se va selecta potențialul adecvat și se va trasa grafic o curbă de etalonare, i_d, funcție de concentrație.

Se obține de la instructor, pentru analiză, o soluție de cadmiu de concentrație necunoscută și se diluează astfel încît, valoarea sa pentru i_d să se afle pe curba de etalonare. Concentrația electrolitului de suport și a gelatinei trebuie să aibă aceleași valori cu cele utilizate pentru curba de etalonare.

Se determină concentrația soluției de cadmiu supusă analizei, valoarea *n* și $E_{1/2}$. În plus, se va înregistra polarograma pentru o concentrație de cadmiu fixă, la timpi de picurare diferiți, în prezența KCl 0,1 *F* în loc de KNO_3 și în absența gelatinei. Se vor explica observațiile făcute.

41. Analiza polarografică a riboflavinei

Referințe: Capitolele 10, 11, 28 și 29.

Introducere: Într-o soluție tampon cu *p*H-ul egal cu 7, 5 riboflavina (vitamina B_2) are un potențial la jumătatea de undă la 0,47 V (față de ECS). Această undă polarografică de reducere poate fi folosită, în mod uzual, pentru analiza riboflavinei dintr-o largă varietate de produse farmaceutice. În general metoda este specifică, utilă în cazul nivelelor sub formă de urme și lipsită de interferențele date de materialele excipiente și de adaos care se găsesc, în mod uzual în preparatele farmaceutice. În cazul acestui procedeu, analiza se bazează pe pregătirea unei curbe de etalonare pentru riboflavina pură.

Procedeul: Soluțiile pentru curba de etalonare și proba necunoscută supusă analizei se prepară în mod similar. Într-un balon cotat de 250 ml se cîntăresc cu exactitate 25 mg de riboflavină de referință pură plus 2,5 g de salicilat de sodiu pur, se dizolvă și se diluează la volum cu apă distilată. ***Soluția va fi ferită de lumină.*** Se pipetează fracțiuni de standard de 10; 15; 20 și 25 ml în baloane cotate de 50 ml, se adaugă 10 ml de soluție tampon cu *p*H-ul de 7,5 (de concentrație 0,5 *M* sau 62,5 $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O - 10,2$ g KH_2PO_4/500 ml), se agită și se diluează la volum. După îndepărtarea oxigenului, se înregistrează polarograma fiecăreia dintre aceste soluții, în conformitate cu instrucțiunile date de instructor. Se va selecta un potențial adecvat și se va reprezenta grafic intensitatea curentului de difuzie i_d în funcție de concentrația de riboflavină (în µg/ml).

Dacă se pune la dispoziție o soluție de concentrație necunoscută, se fac diluțiile adecvate, astfel încît, soluția finală să aibă o concentrație de 1 % în salicilat, 0,1 *M* în soluția tampon cu *p*H=7,5 și să conțină aproximativ între 20 și 50 µg riboflavină/ml. În cazul unei tablete care conține riboflavină, se înregistrează cu exactitate greutatea sa, se pulverizează și se transferă, într-un balon cotat, o anumită cantitate de pulbere, astfel încît, să poată fi preparate concentrațiile menționate mai înainte. Se înregistrează polarograma soluției analizate, se determină valoarea sa pentru i_d și se află concentrația sa, din curba de etalonare. Pentru soluția de concentrație necunoscută, rezultatele se notează în mg/ml, în timp ce pentru analiza tabletelor rezultatele se notează în mg/tabletă sau în procente.

Anexa I – OPERAȚIUNI MATEMATICE

Exponenți

Utilizarea exponenților permite ca multe numere să fie scrise într-o formă simplificată

Exemple:

$$0{,}0001 = 1{,}0 \times 10^{-4}$$
$$0{,}00033 = 3{,}3 \times 10^{-4}$$
$$2\,000\,000 = 2{,}0 \times 10^{6}$$
$$1{,}55 = 1{,}55 \times 10^{0}$$
$$0{,}37 = 3{,}7 \times 10^{-1}$$
$$0{,}00446 = 4{,}46 \times 10^{-3}$$

Trebuie remarcat că, în fiecare caz, exponentul reprezintă numărul de locuri cu care s-a mutat virgula. Pentru numerele mai mici decît 1, semnul exponentului este negativ, iar pentru numerele mai mari decît 1, semnul este pozitiv.

În practică este mai convenabilă transformarea numerelor în forma standard, $A \times 10^{n}$, descrisă mai sus, în care:

A este un număr >1, avînd virgula după prima zecimală, iar n este un număr întreg.

În primul exemplu prezentat mai sus, $A=1{,}0$ și $n=-4$. Trebuie reținut că, atunci cînd puterile lui 10 se înmulțesc, exponenții se adună, iar cînd se împart, exponenții se scad.

Logaritmi

1. *Metode de scriere a numerelor*

Numerele pot fi scrise sub formă de fracții ordinare, fracții zecimale sau sub formă exponențială. Pentru multe operații matematice, utilizarea fracțiilor zecimale în locul celor ordinare prezintă avantaje evidente.

Altă metodă convenabilă pentru scrierea unui număr (în special a acelora mai mici decît 1) este sub formă semiexponențială cu virgula după prima cifră diferită de zero și cu exponentul un număr întreg. Un număr poate fi convertit la o formă exponențială găsind logaritmul zecimal (log) al acelui număr.

Logaritmul zecimal al unui număr este exponentul puterii la care trebuie să fie ridicat 10 pentru a da acel număr.

$$N = 10^{a};\ \log_{10} N = a$$

Logaritmii pot fi și în altă bază decît 10, dar baza 10 este cea mai comună și mai convenabilă. În cele ce urmează se dau cîteva exemple de scriere a unui număr sub diverse forme:

Fracție ordinară	Fracție zecimală	Formă semiexponențială	Formă exponențială
1/50	0,02	2×10^{-2}	$10^{-1,7}$
–	31,5	$3{,}15 \times 10^{1}$	$10^{1,5}$
–	315	$3{,}15 \times 10^{2}$	$10^{2,5}$
–	0,000315	$3{,}15 \times 10^{-4}$	$10^{-3,5}$

În calcule, adeseori este necesar să se transforme un număr din forma zecimală sau semiexponențială în forma exponențială (de exemplu pentru a găsi log numărului). De asemenea, este important să se cunoască și transformarea unui număr scris sub formă exponențială, înapoi sub formă zecimală sau semiexponențială.

2. *Cum se află log unui număr*

Se ştie că este suficient să se stabilească o tabelă de logaritmi numai pentru numerele cuprinse între 0 şi 10. Toate celelalte numere ale sistemului zecimal se pot reprezenta ca produsul unei puteri a lui 10 prin unul din aceste numere.

a. Se scrie numărul, N, sub forma:

$$N = N' \times 10^{c}$$

în care: N' este numărul scris cu virgula după prima cifră diferită de zero; c (exponentul puterii) este un număr întreg, pozitiv pentru numere mai mari decît 1 şi negativ pentru numere mai mici decît 1; acest număr se numeşte *caracteristică*.

Caracteristica este egală cu 0, pentru numere cuprinse între 1 şi 9, egală cu 1 pentru numere cuprinse între 10 şi 99, şi în general, pentru numere cu ν cifre înaintea virgulei ia valoarea $\nu-1$; dacă numărul este însă o fracţie zecimală mai mică decît 1, atunci caracteristica logaritmului său zecimal este negativă şi valoarea sa este egală cu numărul de poziţii cu care trebuie deplasată virgula, către dreapta, pînă cînd prima cifră diferită de zero apare înaintea virgulei.

Exemple:

Numărul, N	Numărul sub forma, $N' \times 10^{c}$
14,3	$1{,}43 \times 10^{1}$
143	$1{,}43 \times 10^{2}$
0,295	$2{,}95 \times 10^{-1}$
0,00295	$2{,}95 \times 10^{-3}$
2,95	$2{,}95 \times 10^{\circ}$

b. Cu ajutorul unei tabele de logaritmi, sau cu o riglă de calcul se află log N' (mantisa lui log N), neţinîndu-se seama de zecimalele lui N.

Mantisa este partea zecimală a logaritmului (cifrele de după virgulă) şi este valoarea găsită în tabelele de logaritmi avînd virgula înainte de prima cifră (inclusiv zero).

Logaritmul numărului iniţial, N, este dat de relaţia:

$$\log N = c + \log N'$$

Exemple:

Numărul, N	$\log N$
14,3	$1+\log 1{,}43=1{,}16$
143	$2+\log 1{,}43=2{,}16$
0,295	$-1+\log 2{,}95=-0{,}53$
0,00295	$-3+\log 2{,}95=-2{,}53$
2,95	$0+\log 2{,}95=0{,}47$

3. *Cum se află un număr cînd se cunoaşte logaritmul său*

a. *Relaţii.* Să presupunem că avem un număr întreg sau un număr sub formă zecimală, N, care este egal cu 10^{a}, atunci cînd este scris sub formă exponenţială:

$$N = 10^{a};\ \log_{10} N = a;\ N = \text{antilog}\, a$$

Problema este de a transforma forma exponenţială a numărului în forma sa zecimală (sau în forma semiexponenţială). Pentru aceasta, trebuie să găsim antilogaritmul exponentului a.

b. *Pentru a găsi antilogaritmul unui exponent, a.* Se scrie a sub formă $m+c$ (mantisa + + caracteristica). În acest caz:

$$N = \text{antilog}\, m \times 10^{c}$$

Dacă a este negativ, $m+c$ se va scrie astfel încît m să apară pozitiv, iar c negativ.

Exemple:

a	$m+c$	N
2,95	$0{,}95+2$	$8{,}9 \times 10^{2}$
4,30	$0{,}30+4$	$2{,}0 \times 10^{4}$
0,50	$0{,}50+0$	$3{,}15 \times 1 = 3{,}15$
−0,50	$0{,}50-1$	$3{,}15 \times 10^{-1}$
−4,30	$0{,}70-5$	$5{,}0 \times 10^{-5}$
−10,19	$0{,}81-11$	$6{,}5 \times 10^{-11}$

Antilogaritmul se află cu ajutorul unei tabele de logaritmi găsind numărul al cărui logaritm este egal cu m. Antilogaritmul lui m poate fi găsit direct în tabelele de antilogaritmi.

4. *Operaţii aritmetice cu numere exponenţiale*

a. ***Înmulţirea şi împărţirea.*** **Pentru a înmulţi două sau mai multe numere exponenţiale, se adună exponenţii. Pentru a împărţi un număr exponenţial cu alt număr exponenţial, se scad exponenţii lor.**

Exemple:

$$10^2 \times 10 = 10^3$$

$$10^{-3} \times 10^2 = 10^{-1}$$

$$10^3 \times 10^2 = 10^5$$

$$10^{0,5} \times 10^{4,1} \times 10^{0,3} = 10^{4,9}$$

$$10^2/10 = 10 \qquad 10^5/10^{-3} = 10^8$$

$$10^5/10^3 = 10^2 \qquad 10^{-5}/10^{0,5} = 10^{-5,5}$$

b. *Extragerea rădăcinii sau ridicarea la puterea unui număr exponenţial.* Pentru a ridica la o putere un număr exponenţial, se înmulţeşte exponentul cu puterea la care trebuie ridicat. Exemple:

$$(10^2)^2 = 10^4 \qquad \sqrt{10^6} = (10^6)^{1/2} = 10^3$$

$$(10^{-3})^2 = 10^{-6} \qquad \sqrt[3]{10^6} = (10^6)^{1/3} = 10^2$$

$$(10^{-3})^3 = 10^{-9} \qquad \sqrt{10^{-5,2}} = (10^{-5,2})^{1/2} = 10^{2,6}$$

Ecuaţii de gradul doi

Ecuaţiile de gradul doi pot fi rezolvate pe cale algebrică. Pentru ecuaţia generală de forma:

$$ax^2 + bx + c = 0$$

se poate arăta că soluţiile ecuaţiei sînt:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Anexa II – CONSTANTELE PENTRU PRODUȘI DE SOLUBILITATE

Compusul	K_{ps}	Compusul	K_{ps}
$AgBr$	$5,2 \times 10^{-13}$	FeS	$1,5 \times 10^{-19}$
$AgCl$	$1,8 \times 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	$1,1 \times 10^{-18}$
Ag_2CrO_4	$1,1 \times 10^{-12}$	Hg_2Br_2	$1,4 \times 10^{-21}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2,0 \times 10^{-7}$	Hg_2I_2	$1,2 \times 10^{-28}$
AgI	$8,3 \times 10^{-17}$	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$
Ag_2O	$2,6 \times 10^{-8}$	$Mg(NH_4)PO_4$	$3,0 \times 10^{-13}$
Ag_3PO_4	$1,2 \times 10^{-10}$	$MgCO_3$	$2,6 \times 10^{-5}$
$AgSCN$	$1,0 \times 10^{-12}$	$Mg(OH)_2$	$3,4 \times 10^{-11}$
Ag_2SO_4	$1,7 \times 10^{-5}$	NiS	$1,4 \times 10^{-24}$
$Al(OH)_3$	$5,0 \times 10^{-33}$	$PbCl_2$	$1,6 \times 10^{-5}$
$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$	$PbCO_3$	$5,6 \times 10^{-14}$
$BaCrO_4$	$3,0 \times 10^{-10}$	$PbCrO_4$	$1,8 \times 10^{-14}$
$BaSO_4$	$1,3 \times 10^{-10}$	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
BaC_2O_4	$1,7 \times 10^{-7}$	PbI_2	$1,1 \times 10^{-9}$
Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$	$Pb(IO_3)_2$	$9,8 \times 10^{-14}$
CaF_2	$4,9 \times 10^{-11}$	$Pb_3(PO_4)_2$	$1,5 \times 10^{-32}$
$Ca(OH)_2$	$3,7 \times 10^{-6}$	$PbSO_4$	$1,1 \times 10^{-8}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-26}$	PbS	$4,2 \times 10^{-28}$
$CaSO_4$	$1,2 \times 10^{-6}$	$SrCO_3$	$1,6 \times 10^{-9}$
CdS	$3,6 \times 10^{-29}$	SrF_2	$2,8 \times 10^{-9}$
$Cu(OH)_2$	$3,0 \times 10^{-20}$	$SrSO_4$	$2,8 \times 10^{-7}$
Cu_2S	$1,0 \times 10^{-45}$	$TlCl$	$1,7 \times 10^{-4}$
$Fe(OH)_3$	$1,1 \times 10^{-36}$	$ZnCO_3$	$3,0 \times 10^{-6}$

Anexa III – CONSTANTELE DE IONIZARE PENTRU ACIZI ȘI BAZE SLABE

Acid	K_a	pK_a	Acid	K_a	pK_a
Acetic	$1,76 \times 10^{-5}$	4,75	Hidrofluoric	$6,76 \times 10^{-4}$	3,17
Benzoic	$6,46 \times 10^{-5}$	4,19			
Carbonic	$4,47 \times 10^{-7}$ (K_1)	6,35	Hidrogen sulfat	$1,00 \times 10^{-7}$ (K_1)	7,00
	$4,68 \times 10^{-11}$ (K_2)	10,33		$1,2 \times 10^{-13}$ (K_2)	12,92
Cloracetic	$1,40 \times 10^{-3}$	2,85	Lactic	$1,59 \times 10^{-4}$	3,80
Dicloracetic	$3,32 \times 10^{-2}$	1,48	Azotos	$4,6 \times 10^{-4}$	3,34
			Oxalic	$5,90 \times 10^{-2}$ (K_1)	1,23
EDTA-(H_4Y)	$1,00 \times 10^{-2}$ (K_1)	2,00		$6,40 \times 10^{-5}$ (K_2)	4,19
	$2,16 \times 10^{-3}$ (K_2)	2,66	Fenol	$1,28 \times 10^{-10}$ (K_1)	9,89
	$6,92 \times 10^{-7}$ (K_3)	6,17	Fosforic	$7,15 \times 10^{-3}$ (K_1)	2,15
	$5,50 \times 10^{-11}$ (K_4)	10,26		$6,2 \times 10^{-8}$ (K_2)	7,21
Formic	$1,77 \times 10^{-4}$	3,75		$4,8 \times 10^{-13}$ (K_3)	12,32
Glicinic	$4,5 \times 10^{-3}$ (K_1)	2,35	Sulfuros	$1,54 \times 10^{-2}$ (K_1)	1,81
	$1,66 \times 10^{-10}$ (K_2)	9,78		$1,02 \times 10^{-7}$ (K_2)	6,99
Hidrocianic	$4,93 \times 10^{-10}$	9,31	Tricloracetic	$2,0 \times 10^{-1}$	0,30

Bază	K_b	pK_b	Bază	K_b	pK_b
Amoniu	$1,79 \times 10^{-5}$	5,75	Piperidine	$1,6 \times 10^{-3}$	2,80
Anilină	$4,27 \times 10^{-10}$	9,37	Piridine	$1,78 \times 10^{-9}$	8,75
Dietilamine	$1,29 \times 10^{-4}$	3,89	Trietilamine	$1,02 \times 10^{-3}$	2,99
Etanolamine	$4,0 \times 10^{-5}$	4,40	Trimetilamine	$6,31 \times 10^{-5}$	4,20
Etilamine	$4,7 \times 10^{-4}$	3,33	Tris-(hidroximetil) aminometan	$1,26 \times 10^{-6}$	5,90
Etilenediamine	$5,15 \times 10^{-4}$ (K_1)	3,29			
	$3,66 \times 10^{-7}$ (K_2)	6,44	Uree	$1,2 \times 10^{-14}$	13,82
Hidroxilamine	$2,26 \times 10^{-9}$	8,02			
Imidazol	$1,23 \times 10^{-7}$	6,91			

Anexa IV – POTENȚIALE DE REDUCERE

Lista parțială pentru potențiale de reducere standard

Reacția la jumătate	$E^{\circ}_{Ox,\ Red}$, [V]
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2,0[a]
$Co^{3+} + 1e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,84
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1,70
$Ce^{4+} + 1e\ (1F\ HClO_4) \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1,70
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$	+1,28
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,23[a]
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	+1,19
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,09
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,907
$Ag^+ + 1e \rightleftharpoons Ag$	+0,799
$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,682
$Hg_2SO_{4(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0,559
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0,536
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0,45
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0,268
$AgCl_{(s)} + 1e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,222
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,154
$Cu^{2+} + 1e \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153[a]
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+0,09[a]
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0,126
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	−0,23
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	−0,28
$PbSO_{4(s)} + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	−0,356
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	−0,402
$Cr^{3+} + 1e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	−0,41
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	−0,49
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	−0,763
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	−1,66[a]
$Na^+ + 1e \rightleftharpoons Na$	−2,71
$K^+ + 1e \rightleftharpoons K$	−2,93
$Li^+ + 1e \rightleftharpoons Li$	−3,05

[a]) Valori calculate.

Lista parțială pentru potențial de reducere formal

Reacția la jumătate	Condiții	$E^{f}_{Ox, Red}$ [V]
$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1 F $HClO_4$	+1,70
	1 F HNO_3	+1,60
	1 F H_2SO_4	+1,44
	1 F HCl	+1,28
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	0,1 F HCl	+0,93
	1,0 F HCl	+1,00
	3,0 F HCl	+1,08
	0,1 F $HClO_4$	+0,84
	1,0 F $HClO_4$	+1,03
$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,5 F HCl	+0,71
	1,0 F HCl	+0,70
	5 F HCl	+0,64
	10 F HCl	+0,53
	2 F H_3PO_4	+0,46
	1 F H_2SO_4	+0,68
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	1 F HCl	+0,577
	1 F $HClO_4$	+0,577
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	1 F HCl	+0,005
	1 F $HClO_4$	+0,005
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	1 F HCl	+0,14
	2 F HCl	+0,13
$Ti^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	1 F H_3PO_4	−0,05
	5 F H_3PO_4	−0,15
	0,2 F H_2SO_4	−0,01
	1 F H_2SO_4	+0,06
	2 F H_2SO_4	+0,12
	4 F H_2SO_4	+0,20

Potențiale de reducere pentru electrozi de referință

Reacția la jumătate	Condiții	$E^{f}_{Ox, Red}$ [V]
$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	K_2SO_4 (saturat)	+0,640
$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	KCl (saturat)	+0,241
$AgCl_{(s)} + 1e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	KCl (saturat)	+0,199

Anexa V – LOGARTMII CONSTANTELOR DE FORMARE PENTRU COMPLECŞI METALICI

Logaritmii constantelor de formare pentru complecşi metalici şi complecşi EDTA

Ionul metalic	NTA	EDTA	Ionul metalic	NTA	EDTA
Ag^{+}		7,32	Lu^{3+}		19,06
Al^{3+}		16,13	Mg^{2+}	5,41	8,69
Ba^{2+}	4,82	7,76	Mn^{2+}	7,44	13,58
Bi^{3+}		~23	Nd^{3+}	11,09	16,75
Ca^{2+}	6,41	10,70	Ni^{2+}	11,26	18,56
Cd^{2+}	9,54	16,59	Pb^{2+}	11,8	18,3
Ce^{3+}	10,7	16,05	Pd^{2+}		18,5
Co^{2+}	10,6	16,21	Pr^{3+}	10,89	16,55
Co^{3+}		~36	Sc^{3+}		23,1
Cr^{3+}		~23	Sm^{3+}	11,39	17,2
Cu^{2+}	12,68	18,79	Sn^{2+}		~22
Dy^{3+}	11,62	17,75	Sr^{2+}	4,98	8,63
Er^{3+}		18,15	Tb^{3+}		17,6
Eu^{2+}		7,7	Th^{4+}		23,2
Eu^{3+}		17,35	Ti^{3+}		17,7
Fe^{2+}	8,84	14,33	TiO^{2+}		17,3
Fe^{3+}	15,87	25,1	Tm^{3+}		18,59
Ga^{3+}		20,27	V^{2+}		12,70
Gd^{3+}	11,43	17,2	V^{3+}		25,9
Hf^{4+}		19,2	VO^{2+}		18,77
Hg^{2+}		21,8	Y^{3+}	11,41	18,0
Ho^{3+}		18,1	Yb^{3+}	12,09	18,7
In^{3+}		24,95	Zn^{2+}	10,45	16,5
La^{3+}	10,37	15,30	Zr^{4+}		19,9

Logaritmii constantelor de formare pentru alţi complecşi metalici

Ionii metalici		NH_3	Cl^-	CN^-	I^-	OH^-
Ag^{+}	K_1	3,4	2,7	21,1	13,9	2,3
	K_2	4,0	1,8	0,7	−0,2	1,3
	K_3		0,3	−1,1		1,2
Cd^{2+}	K_1	2,6	1,6	5,5	2,4	
	K_2	2,1	0,5	5,1	1,0	
	K_3	1,4	−0,6	4,7	1,6	
	K_4	0,9		3,6	1,2	
	K_5	−0,3				
	K_6	−1,7				
Cu^{2+}	K_1	4,1				6,0
	K_2	3,5				
	K_3	2,9				
	K_4	2,1				
	K_5	−0,5				
	K_6					
Fe^{3+}	K_1		0,6			11,0
	K_2		0,1			
	K_3		−1,0			
Ni^{2+}	K_1	2,8				
	K_2	2,2				
	K_3	1,7				
	K_4	1,2				
	K_5	0,7				
	K_6					
Zn^{2+}	K_1	2,3				4,4
	K_2	2,3				
	K_3	2,4				
	K_4	2,1				

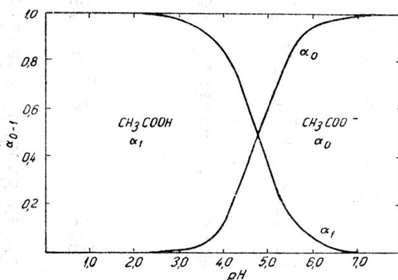
Anexa VI — DIAGRAME DE DISTRIBUŢIE PENTRU ANUMIŢI COMPUŞI

Acid acetic

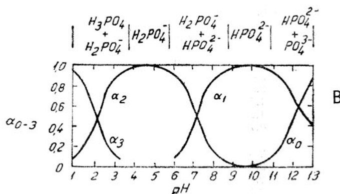
α_0=gradul de disociere

α_1=gradul de formare

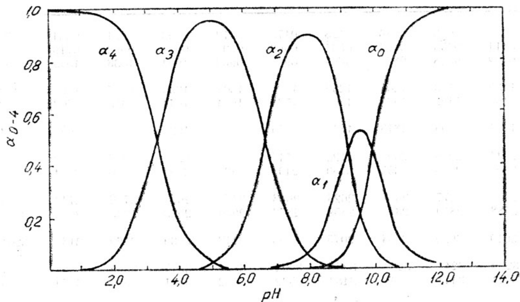
Fracţiunea de CH_3COOH este dată în stinga lui α_1 iar fracţiunea de CH_3COO^- este dată în dreapta lui α_1.



Fracţiunea de trietilentetramină (N_4) prezentă sub forma unor diferite specii protonate



Fracţiunea de fosfat prezentă sub forma unor diferite specii protonate



C

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1432
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	5402	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8710	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9879	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9873	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9856	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

RĂSPUNSURI LA PROBLEME

Capitolul 3

1a. 0,2039 *F*; 1c. 0,02039 *F*; 2a. 127,8 ml; 2b. 300 ml; 3a. 5,00 g; 3b. 27,03 g; 4a. 5,00 g; 5a. 10,5 mmoli; 5b. 0,060 C *F*; 6a. 11,97 *F*; 7a. 4,178 ml; 8a. $2{,}545 \times 10^{-4}$ g Cu^{2+}/ml; 8b. $2{,}875 \times 10^{-3}$ g Na^{+}/ml; 9a. 127,3 ppm Cu^{2+}; 9b. 28,75 ppm Na^{+}; 10a. 96,7 ml; 10d. 240 ml; 11a. 102,0 mmoli; 11c. 24,02 mmoli; 12a. 1,962 g; 12d. 0,3408 g.

Capitolul 4

1a. 51,45; 2. media=3,6056, mediana=3,6053, deviaţia medie=0,0013, deviaţia standard=0,00191, nici una din date nu este eliminată prin testele $4\bar{d}$ şi 3σ, testul *Q* nu este posibil cu tabelul 4.1; folosind testul distribuţiei *t* şi luînd din tabelul 4.2 valoarea lui $t=1{,}83$ la un nivel de certitudine de 90%, pot fi eliminate datele care cad în afara domeniului cuprins între 3,6066 şi 3,6046 deoarece, utilizînd valoarea de 1,83 la 90%, rezultă $3{,}6056 \pm 0{,}00099$; 4. media=0,3395, deviaţia medie=0,0035, deviaţia standard=0,00461, nu poate fi eliminată prin testele σ, *Q*, sau *t*; 6. media=78,0, deviaţia medie=10,9, deviaţia standard=19,5, nici una din date nu poate fi eliminată prin testele σ, *Q* sau *t*; 7. $0{,}1253 \pm 0{,}0008$ *F*.

Capitolul 7

1a. $9{,}11 \times 10^{-9}$ *M*; 1b. $1{,}17 \times 10^{-3}$ *M*; 2a. $1{,}79 \times 10^{-4}$ (moli/litru)^2; 2b. $1{,}24 \times 10^{-11}$ (moli/litru)^3; 2e. $1{,}19 \times 10^{-10}$ (moli/litru)^4; 3b. $4{,}9 \times 10^{-}$ moli/litru; 4a. 2.53 g/500 ml; 4b. $1{,}24 \times 10^{-11}$ g/500 ml; 5a. $7{,}19 \times 10^{-10}$ ppm; 7. 0,138 mg/ml; 10. 28,37%; 13. 29,3 mg; 14. 3,110 mg/ml; 16. 12,31%; 17. 14,66%; 20. 69,92%; 23. 20,34 mg CO_2, 5,086 mg H_2O; 24. 24,58%.

Capitolul 8

1c. 2,70; 2a. 2,79; 2b. 1,93 (aprox.), 1,95 (exact); 3b. 1,37; 3d. 8,89; 4a. 8,95; 4b. 5,28; 5. $2{,}5 \times 10^{-9}$; 7. 4,89; 8. 4,62; 10. 0,253; 11. 9,30; 12. 0,725 g; 15a. 1,69; 15c. 12,83; 16. *p*H=1,30 la 0%, *p*H=1,37 la 10%, *p*H=1,49 la 25%, *p*H=1,73 la 50%, *p*H=2,08 la 75%, *p*H=3,51 la 90%, *p*H=7,00 la 100%, *p*H=11,83 la 125%, *p*H=12,33 la 200%; 17. *p*H=2,41 la 0%, *p*H=3,05 la 10%, *p*H=3,52 la 25%, *p*H=4,00 la 50%, *p*H=4,48 la 75%, *p*H=4,95 la 90%, *p*H=8,47 la 100%, *p*H=12,29 la 125%, *p*H=12,78 la 200%; 20. 1,71 dacă H_3PO_4 este tratat ca un acid monoprotic şi ionizarea H_3PO_4 este neglijabilă; dacă se ţine seama de ionizarea H_3PO_4, atunci *p*H-ul=1,81. 21. 3,98 g; 24. 10,23; 27. $2{,}14 \times 10^{-3}$ *M*; 29. 10; 31. 10,61; 33. $3{,}72 \times 10^{-6}$ (moli/litru)^3; 34. 0,08637 *F*; 36. 0,04660 *F*; 39. 40,41%; 40. 92,22% Na_2CO_3, 6,73% $NaHCO_3$; 45. 0,103%; 47. 98,93%; 49. 88,09%.

Capitolul 9

1. 0,08427 *F*; 4. 45,17% sulfatiazol, 28,68% sulfapiridină; 5. 55,58%; 6. 182 mg; 8. 13,30%; 9. 97,73%; 10. 508,9 mg/tabletă.

Capitolul 10

1a. $Ni^{2+} + Zn = Ni + Zn^{2+}$, +0,533 V; 1e. $2Br^{-} + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Br_2$, −0,319 V; 2a. +0,842 V; 2c. +0,330 V; 2e. +1,48 V; 3b. −0,063 V; 4a. $I_2 + Pb = 2I^{-} + Pb^{2+}$, $E_{celulă} = +0{,}899$ V, $K = 2{,}32 \times 10^{22}$, spontan; 4c. $2MnO_4^{-} + 5Tl^{+} + 16H^{+} = 2Mn^{2+} + 5Tl^{3+} + 8H_2O$, $E_{celulă} = +0{,}076$ V, $K = 7{,}10 \times 10^{38}$, spontan; 7a. $1{,}02 \times 10^{18}$; 7e. $1{,}67 \times 10^{-11}$; 8b. +0,570 V; 9. $1{,}34 \times 10^{-23}$ (moli/litru)^2; 12. $1{,}79 \times 10^{-7}$; 14. 0,104 *M*; 16. −12,18 kcal.

Capitolul 11

1a. +1,422 V; 2a. 1,181 V; 3a. +0,652 V la 25%, +0,68 V la 50%, +1,06 V la 100%, +1,404 V la 125%, +1,44 V la 200%; 4a. 27,33 ml;

5b. $$E_{ps} = \frac{E^{\circ}_{Cr_2O_7^-, Cr^{3+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}, Fe^{2+}}}{7} - \frac{0{,}0592}{7} \log \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}};$$

6. $9{,}97 \times 10^{-10}$ mg; 8a. $Fe(C_{12}H_8N_2)_3{}^{2+}/Fe(C_{12}H_8N_2)_3{}^{3+} = 4{,}89$; 8b. $Fe(C_{12}H_8N_2)_3{}^{2+}/Fe(C_{12}H_8N_2)_3{}^{3+} = 2{,}05 \times 10^{-2}$.

Capitolul 12

1. 0,03692 *F*; 4. 105,5 mg; 5. 0,1768 *F*; 7. 2,22 mg H_2O/ml titrant; 9. 12,94%; 11. 24,51 14. 4,42%; 15. 0,1646 litri; 17. 0,09317 *F*; 19. 91,77%.

Capitolul 13

1a. 0,513 V; 2a. 1,25; 3. $7{,}94 \times 10^{-7}$; 6a. +5 mV; 8. 0,374%, 3,737 mg/g.

Capitolul 14

1a. 10,54; 2. $pPb^{2+} = 1{,}60$, $pIO_3^- = 5{,}71$; 3. pBa^{2+} = nedefinit și $pSO_4^{2-} = 1$ la 0 ml, $pBa^{2+} = 8{,}71$ și $pSO_4^{2-} = 1{,}18$ la 10 ml, $pBa^{2+} = 8{,}52$ și $pSO_4^{2-} = 1{,}37$ la 20 ml, $pBa^{2+} = 7{,}94$ și $pSO_4^{2-} = 1{,}95$ la 40 ml, $pBa^{2+} = pSO_4^{2-} = 4{,}95$ la 50 ml, $pBa^{2+} = 2{,}04$ și $pSO_4^{2-} = 7{,}85$ la 60 ml, $pBa^{2+} = 1{,}78$ și $pSO_4^{2-} = 8{,}11$ la 70 ml; 5. $5{,}52 \times 10^{-5}$ mg; 6. 0,08062 moli/litru; 8. 16,11%; 11. 131,6 g/litru; 13. 83,48 mg.

Capitolul 15

1. 9,61%; 2. 13,96 g; 3. 0,07974 *F*; 5. 19,44% Mg și 128,6 mg/tabletă; 8. 225,7 mg/24 ore.

Capitolul 16

1. $1{,}54 \times 10^8$ la $pH = 3$, $2{,}16 \times 10^{12}$ la $pH = 5$, $2{,}96 \times 10^{15}$ la $pH = 7$, $3{,}21 \times 10^{17}$ la $pH = 9$, $5{,}24 \times 10^{18}$ la $pH = 11$; 2. $6{,}54 \times 10^{10}$; 3. $K_{MY'}(Cd) = 7{,}78 \times 10^{10}$, $K_{MY'}(Mg) = 9{,}80 \times 10^2$. 5. 7,15 la $pH = 2$, 8,14 la $pH = 4$, 7,92 la $pH = 6$, 6,32 la $pH = 8$.

Capitolul 17

1a. 600 nm; 1h. $1{,}0 \times 10^{13}$ nm; 2a. $1{,}82 \times 10^5$ cal/moli; 2d. 700 cal/moli; 4a. 5×10^{14} Hz; 4h. $3{,}0 \times 10^4$ Hz; 5a. 61,7%; 5e. 6,17%; 6a. 0,495; 6d. 0,284; 7a. 0,742; 8a. $7{,}1 \times 10^3$ litri $moli^{-1}$ cm^{-1}; 9a. 0,398; 10. $1{,}05 \times 10^{-4}$ *M*.

Capitolul 19

1. $1{,}75 \times 10^4$ litri $moli^{-1}$ cm^{-1}; 3. $3{,}11 \times 10^{-5}$ moli/litru; 4. $3{,}15 \times 10^{-4}$ moli/litru și 0,0498 g litru; 7a. 0,187; 7b. 0,324, 47%; 7c. $9{,}66 \times 10^3$litru $moli^{-1}$ cm^{-1}; 12. 1,758 mg și 3,52 ppm/ 14. $1{,}98 \times 10^6$; 15. 5,61 mg/100 ml; 18. 1,22; 20. $1{,}368 \times 10^{-3}$ *F*; 22. 14,3 mg/litru și $1{,}773 \times 10^4$ litri $moli^{-1}$ cm^{-1}.

Capitolul 20

1. 0,020%; 4. 263 ppm.

Capitolul 21

1. 7,30 mg/100 ml și $1{,}12 \times 10^{-3}$ moli/litru; 4. 9,33 mg; 6. 0,128 mg/litru.

Capitolul 24

2. 1 688 talere, 1,78 mm; 3. 0,640 μgA/μl, 0,818 μg B/μl; 5. 0,7 mg/5 μl; 7. 13,2 ppb.

Capitolul 28

1a. 1,40 mg; 1b. 2,48 mg; 1c. 4,76 mg; 1d. 2,80 mg; 2. 50,780 coulombi; 4. 125, 5 mE/litru

Capitolul 29

1. $3,6 \times 10^{-4}$ M; 2. 0,876 mg/ml; 3. 0,78 g; 4. 362 μg/ml.

Redactor: Ing. **Cecilia Simion**
Tehnoredactor: **Olimpiada Nistor**
Coperta: **Teodora Doxan**

Bun de tipar: 05.04.1989. Coli de tipar: 35.
C.Z.: 543.

ISBN 973-31-0074-9

Tiparul executat sub cda. 388/1988,
la Întreprinderea Poligrafică „Crișana" Oradea,
str. Leontin Sălăjan nr. 105
Republica Socialistă România

